

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 1° ottobre 1911.

Meccanica. — *Sulle deformazioni finite dei solidi elastici isotropi.* Nota III del Corrispondente E. ALMANZI.

1. Se un solido elastico isotropo è deformato sotto l'azione di forze esterne, in un suo punto qualunque le tre tensioni principali sono espresse in funzione dei tre allungamenti principali a_1, a_2, a_3 dalle formule

$$(1) \quad \tau_1 = \frac{1}{(1+a_2)(1+a_3)} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1}, \text{ ecc.},$$

ove φ rappresenta il potenziale unitario di elasticità.

Le componenti speciali di tensione sono poi date dalle formule

$$(2) \quad \begin{cases} \tau_{xx} = \alpha_1^2 \tau_1 + \alpha_2^2 \tau_2 + \alpha_3^2 \tau_3, \dots, \\ \tau_{yz} = \beta_1 \gamma_1 \tau_1 + \beta_2 \gamma_2 \tau_2 + \beta_3 \gamma_3 \tau_3, \dots; \end{cases}$$

$\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$, ecc. essendo i coseni delle direzioni principali rispetto agli assi coordinati.

Noi vogliamo trasformare le equazioni precedenti in modo che data la deformazione del solido, e supponendo nota la funzione φ , si possano calcolare le tensioni senza ricorrere alla determinazione delle direzioni principali.

Più in generale, detti $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ed $\omega'_1, \omega'_2, \omega'_3$ i coseni di due direzioni r, r' , noi prenderemo in esame la quantità

$$(3) \quad \tau_{rr'} = \omega_1 \omega'_1 \tau_1 + \omega_2 \omega'_2 \tau_2 + \omega_3 \omega'_3 \tau_3,$$

di cui le $\tau_{xx}, \dots, \tau_{yz}, \dots$ non sono che valori speciali (').

2. Consideriamo perciò la φ come funzione degli allungamenti $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, che sono legati agli a_1, a_2, a_3 dalle formule (Nota I, § 3);

$$(4) \quad (1 + a_1)^2 (1 - 2\varepsilon_1) = 1, \text{ ecc.}$$

Sarà

$$(5) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_1} \frac{d\varepsilon_1}{da_1}.$$

Ma dalla (4) si ricava

$$\frac{d\varepsilon_1}{da_1} = \frac{1 - 2\varepsilon_1}{1 + a_1};$$

onde sostituendo nella (5), poi nella (1), e ricordando che

$$(6) \quad (1 + a_1)(1 + a_2)(1 + a_3) = 1 + \theta,$$

avremo:

$$(7) \quad \tau_1 = \frac{1 - 2\varepsilon_1}{1 + \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_1}, \text{ ecc.}$$

La φ deve essere funzione degl'invarianti fondamentali:

$$(8) \quad \begin{cases} \xi = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3, \\ \eta = \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_3 \varepsilon_1 + \varepsilon_1 \varepsilon_2, \\ \zeta = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3. \end{cases}$$

Ora osserviamo che dalle formule (6) e (4) si ha:

$$(9) \quad \left(\frac{1}{1 + \theta} \right)^2 = (1 - 2\varepsilon_1)(1 - 2\varepsilon_2)(1 - 2\varepsilon_3) = \\ = 1 - 2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) + 4(\varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_3 \varepsilon_1 + \varepsilon_1 \varepsilon_2) - 8\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3;$$

ovvero:

$$(10) \quad \left(\frac{1}{1 + \theta} \right)^2 = 1 - 2\xi + 4\eta - 8\zeta.$$

(') Essa rappresenta, come si può facilmente riconoscere facendo uso delle stesse formule (2), la proiezione sulla direzione r' della tensione $\bar{\tau}_r$ che agisce sull'elemento normale alla direzione r ; od anche la proiezione sulla r della tensione $\bar{\tau}_{r'}$.

Poniamo ancora:

$$\varrho = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2,$$

ossia:

$$(11) \quad \varrho = \xi^2 - 2\eta.$$

Le formule (10) e (11) permettono di esprimere η e ξ in funzione di ξ, θ e ϱ . Per conseguenza la φ , che è funzione di ξ, η, ζ , potremo anche considerarla funzione di ξ, θ e ϱ .

Introduciamo tre nuove variabili l, m, n , ponendo:

$$(12) \quad \begin{cases} l = \log(1 + \theta) \\ m = \frac{1}{2} \{ \log(1 + \theta) - \xi \} \\ n = \frac{1}{4} \{ \log(1 + \theta) - \xi - \varrho \}. \end{cases}$$

Queste equazioni si possono risolvere rispetto a ξ, θ e ϱ , che risulteranno espresse mediante le variabili l, m, n : potremo quindi considerare la φ come funzione delle stesse variabili. Avremo perciò:

$$(13) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_1} = \frac{\partial \varphi}{\partial l} \frac{\partial l}{\partial \varepsilon_1} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial \varepsilon_1} + \frac{\partial \varphi}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1}.$$

Ma dalla 1^a delle (12) si ha:

$$\frac{\partial l}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{1 + \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \varepsilon_1};$$

e dalla (9):

$$\frac{\partial \theta}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1 + \theta}{1 - 2\varepsilon_1};$$

quindi

$$\frac{\partial l}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{1 - 2\varepsilon_1}.$$

Dalla 2^a e dalla 3^a delle (12) si ha poi, osservando che $\frac{\partial}{\partial \varepsilon_1} \log(1 + \theta) =$
 $= \frac{\partial l}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{1 - 2\varepsilon_1}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon_1} = 1, \quad \frac{\partial \varrho}{\partial \varepsilon_1} = 2\varepsilon_1:$

$$\frac{\partial m}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{1 - 2\varepsilon_1} - 1 \right\} = \frac{\varepsilon_1}{1 - 2\varepsilon_1},$$

$$\frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{1 - 2\varepsilon_1} - 1 - 2\varepsilon_1 \right\} = \frac{\varepsilon_1^2}{1 - 2\varepsilon_1}.$$

Onde la formula (13) diventerà:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{1 - 2\varepsilon_1} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial l} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} \varepsilon_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial n} \varepsilon_1^2 \right).$$

Sostituendo ora nella (7) avremo:

$$\tau_1 = \frac{1}{1 + \theta} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial l} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} \varepsilon_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial n} \varepsilon_1^2 \right);$$

o più semplicemente:

$$\tau_1 = \frac{1}{1 + \theta} (L + M\varepsilon_1 + N\varepsilon_1^2),$$

avendo posto:

$$L = \frac{\partial \varphi}{\partial l}, \quad M = \frac{\partial \varphi}{\partial m}, \quad N = \frac{\partial \varphi}{\partial n}.$$

Analogamente sarà:

$$\tau_2 = \frac{1}{1 + \theta} (L + M\varepsilon_2 + N\varepsilon_2^2), \quad \tau_3 = \frac{1}{1 + \theta} (L + M\varepsilon_3 + N\varepsilon_3^2).$$

Se queste espressioni di τ_1, τ_2, τ_3 le sostituiamo nella formula (3) otterremo:

$$\tau_{rr'} = \frac{1}{1 + \theta} \{ L(\omega_1\omega'_1 + \omega_2\omega'_2 + \omega_3\omega'_3) + M(\omega_1\omega'_1\varepsilon_1 + \omega_2\omega'_2\varepsilon_2 + \omega_3\omega'_3\varepsilon_3) + N(\omega_1\omega'_1\varepsilon_1^2 + \omega_2\omega'_2\varepsilon_2^2 + \omega_3\omega'_3\varepsilon_3^2) \}.$$

Ora, il coefficiente di L non è altro che il coseno dell'angolo formato dalle due direzioni r, r' ; coseno che denoteremo con $\alpha_{rr'}$. Il coefficiente di M è $\varepsilon_{rr'}$ (Nota I, § 4). Poniamo inoltre:

$$(14) \quad k_{rr'} = \omega_1\omega'_1\varepsilon_1^2 + \omega_2\omega'_2\varepsilon_2^2 + \omega_3\omega'_3\varepsilon_3^2.$$

Sarà:

$$(15) \quad \tau_{rr'} = \frac{1}{1 + \theta} (L\alpha_{rr'} + M\varepsilon_{rr'} + Nk_{rr'}).$$

Conoscendo la funzione φ delle variabili ξ, η, ζ , o ξ, θ, φ , o l, m, n , conosceremo pure le funzioni L, M, N delle stesse variabili. Le tre variabili ξ, η, ζ sono espresse dalla formula (8), in funzione degli allungamenti principali $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$; ma esse si sanno anche esprimere in funzione delle quantità $\varepsilon_{xx}, \dots, \varepsilon_{yz}, \dots$, relative ad una terna qualunque di assi. E varranno (come risulta da quanto è detto nel § 4 della Nota I) formule perfettamente analoghe a quelle che si hanno nella teoria ordinaria. Sarà cioè

$$\xi = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}, \text{ ecc.}$$

La dilatazione θ si può avere, in funzione di ξ, η, ζ , dalla formula (10) ⁽¹⁾. La quantità $\varepsilon_{rr'}$ è data dalla formula (4) della Nota I. Resta solo a vedersi come si possa calcolare, senza ricorrere alle direzioni principali, la quantità $k_{rr'}$.

3. Diciamo $\varepsilon_{rx}, \varepsilon_{ry}, \varepsilon_{rz}$ ciò che diventa $\varepsilon_{rr'}$ quando la direzione r' coincide con quella dell'asse delle x , o delle y , o delle z . Dalla formula (4) della Nota I avremo:

$$\varepsilon_{rx} = \alpha \varepsilon_{xx} + \beta \varepsilon_{xy} + \gamma \varepsilon_{xz}, \text{ ecc.};$$

e la formula stessa potrà scriversi:

$$\varepsilon_{rr'} = \alpha' \varepsilon_{rx} + \beta' \varepsilon_{ry} + \gamma' \varepsilon_{rz}.$$

Denotiamo con \bar{V}_r il vettore le cui proiezioni sugli assi coordinati sono $\varepsilon_{rx}, \varepsilon_{ry}, \varepsilon_{rz}$. Ed osserviamo che per un punto P del solido deformato, e per una direzione r , esso è indipendente dalla scelta degli assi; infatti la sua proiezione sopra una direzione qualunque r' è $\alpha' \varepsilon_{rx} + \beta' \varepsilon_{ry} + \gamma' \varepsilon_{rz}$, ossia $\varepsilon_{rr'}$: quantità che non dipende dagli assi, come apparisce dalla formula (3) della Nota I. Indichiamo poi con $\pi_{rr'}$ il prodotto geometrico dei due vettori $\bar{V}_r, \bar{V}_{r'}$ relativi ad un punto P e a due direzioni r, r' ; poniamo cioè:

$$(16) \quad \pi_{rr'} = \varepsilon_{rx} \varepsilon_{r'x} + \varepsilon_{ry} \varepsilon_{r'y} + \varepsilon_{rz} \varepsilon_{r'z}.$$

Un'altra espressione di $\pi_{rr'}$ potremo formarla mediante le proiezioni $\varepsilon_{rr_1}, \varepsilon_{rr_2}, \text{ ecc.}$ degli stessi vettori $\bar{V}_r, \bar{V}_{r'}$ sulle tre direzioni principali, anziché sugli assi coordinati. E sarà:

$$\pi_{rr'} = \varepsilon_{rr_1} \varepsilon_{r'r_1} + \varepsilon_{rr_2} \varepsilon_{r'r_2} + \varepsilon_{rr_3} \varepsilon_{r'r_3}.$$

Il valore di ε_{rr_1} si può ricavare dalla formula generale (7) della Nota I, supponendo per un momento, che la direzione r' coincida colla r_1 . Dovremo fare $\omega'_1 = 1$, $\omega'_2 = \omega'_3 = 0$; e troveremo $\varepsilon_{rr_1} = \omega_1 \varepsilon_1$. Analogamente sarà $\varepsilon_{rr_1} = \omega'_1 \varepsilon_1$, $\varepsilon_{rr_2} = \omega_2 \varepsilon_2$, ecc. Onde avremo:

$$\pi_{rr'} = \omega_1 \omega'_1 \varepsilon_1^2 + \omega_2 \omega'_2 \varepsilon_2^2 + \omega_3 \omega'_3 \varepsilon_3^2.$$

Dal confronto di questa formula colla (14) vediamo che $k_{rr'}$ non è altro che $\pi_{rr'}$. Quindi la (15) potrà scriversi:

$$\tau_{rr'} = \frac{1}{1 + \theta} (L \alpha_{rr'} + M \varepsilon_{rr'} + N \pi_{rr'}).$$

(1) Non v' è ambiguità di segno per $\frac{1}{1 + \theta}$, quantità essenzialmente positiva.

In particolare, supponendo che l'una e l'altra delle due direzioni r, r' coincida con quella di un asse coordinato, ed osservando che $\alpha_{xx} = 1, \dots$, $\alpha_{yz} = 0, \dots$, avremo:

$$(17) \quad \begin{cases} \tau_{xx} = \frac{1}{1+\theta} (L + M\varepsilon_{xx} + N\pi_{xx}), \dots, \\ \tau_{yz} = \frac{1}{1+\theta} (M\varepsilon_{yz} + N\pi_{yz}), \dots; \end{cases}$$

e dalla formula (16):

$$\begin{aligned} \pi_{xx} &= \varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2, \dots, \\ \pi_{yz} &= \varepsilon_{yx}\varepsilon_{zx} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz}\varepsilon_{zz}, \dots \end{aligned}$$

Il problema così è risoluto.

Appare evidente l'importanza che hanno, nel calcolo delle tensioni, le quantità $\varepsilon_{rr'}$ (di cui le parti del 1° ordine intervengono già nella teoria ordinaria) e le $\pi_{rr'}$. Quanto ai coefficienti L, M, N , essi hanno, in ogni punto del solido, un valore indipendente dalle direzioni r, r' .

4. Terminerò accennando a qualche caso particolare per ciò che riguarda la natura delle funzioni L, M, N (vale a dire del potenziale φ).

Supponiamo da prima che L, M, N dipendano soltanto dalla dilatazione θ , ossia soltanto dalla variabile $l = \log(1 + \theta)$. Per la formula $\frac{\partial \varphi}{\partial l} = L(l)$ dovrà essere:

$$\varphi = \int_0^l L(l) dl + \varphi_0(m, n),$$

ove φ_0 è una funzione arbitraria di m ed n . Ma sostituendo questa espressione di φ nelle altre due formule $\frac{\partial \varphi}{\partial m} = M(l)$, $\frac{\partial \varphi}{\partial n} = N(l)$, avremo:

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial m} = M(l) \quad , \quad \frac{\partial \varphi_0}{\partial n} = N(l);$$

ed affinchè queste equazioni, i cui primi membri non contengono l , risultino verificate, è necessario che $M(l)$ ed $N(l)$ si riducano a due costanti, che chiamerò A, B . Onde integrando, e determinando la costante arbitraria colla condizione che se la deformazione è nulla ($l = m = n = 0$) il potenziale sia pure nullo, si avrà $\varphi_0 = Am + Bn$,

$$\varphi = \int_0^l L(l) dl + Am + Bn.$$

Denotando con $f(\theta)$ la funzione $L(l)$, le formule (17) diventano:

$$\begin{aligned}\tau_{xx} &= \frac{1}{1+\theta} \{ f(\theta) + A\varepsilon_{xx} + B\pi_{xx} \}, \dots, \\ \tau_{yz} &= \frac{1}{1+\theta} \{ A\varepsilon_{yz} + B\pi_{yz} \}, \dots\end{aligned}$$

Come caso ancora più particolare, supponiamo $f(\theta) = C\theta$, ove C è un'altra costante. Sarà:

$$\begin{aligned}\tau_{xx} &= \frac{1}{1+\theta} (A\varepsilon_{xx} + B\pi_{xx} + C\theta), \dots, \\ \tau_{yz} &= \frac{1}{1+\theta} (A\varepsilon_{yz} + B\pi_{yz}), \dots\end{aligned}$$

Se infine supponiamo $B = 0$, $A \leq 0$, ponendo $C = hA$ ($h = \text{cost.}$) otterremo le formule

$$(18) \quad \begin{cases} \tau_{xx} = \frac{A}{1+\theta} (\varepsilon_{xx} + h\theta), \dots, \\ \tau_{yz} = \frac{A}{1+\theta} \varepsilon_{yz}, \dots, \end{cases}$$

che più si avvicinano a quelle della teoria ordinaria.

5. Un altro caso notevole è il seguente: che il potenziale φ dipenda dalle sole variabili l ed m . Sarà $N = \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0$, quindi:

$$\begin{aligned}\tau_{xx} &= \frac{1}{1+\theta} (L + M\varepsilon_{xx}), \dots, \\ \tau_{yz} &= \frac{1}{1+\theta} M\varepsilon_{yz}, \dots;\end{aligned}$$

(formule che comprendono pure le ultime del § precedente). In questo caso, se per es. $\varepsilon_{yz} = 0$, sarà anche $\tau_{yz} = 0$; e poichè due direzioni ortogonali qualunque possiamo assumerle come assi delle y e delle z , sussisterà, come nella teoria ordinaria, il teorema che se lo scorrimento relativo a due direzioni ortogonali è nullo, è anche nulla la tensione tangenziale relativa a quelle due direzioni.

Le variabili l, m dipendono solo da ξ e θ (§ 2): quindi anche il potenziale φ sarà funzione di ξ e θ . Ed avremo:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} &= \frac{\partial \varphi}{\partial l} \frac{\partial l}{\partial \xi} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial \xi}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} &= \frac{\partial \varphi}{\partial l} \frac{\partial l}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial \theta}.\end{aligned}$$

Ma per le formule (12) $\frac{\partial l}{\partial \xi} = 0$, $\frac{\partial l}{\partial \theta} = \frac{1}{1+\theta}$, $\frac{\partial m}{\partial \xi} = \frac{1}{2}$, $\frac{\partial m}{\partial \theta} = \frac{1}{2(1+\theta)}$.

Onde, sostituendo L ed M a $\frac{\partial \varphi}{\partial l}$ e $\frac{\partial \varphi}{\partial m}$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = -\frac{1}{2} M, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = \frac{1}{1+\theta} \left(L + \frac{1}{2} M \right);$$

da cui si ricava:

$$L = \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} + (1+\theta) \frac{\partial \varphi}{\partial \theta}, \quad M = -2 \frac{\partial \varphi}{\partial \xi}.$$

Se, in particolare,

$$\varphi = \int_0^\xi f(\xi) d\xi + \int_0^\theta \frac{1}{1+\theta} g(\theta) d\theta,$$

sarà

$$L = f(\xi) + g(\theta), \quad M = -2f(\xi),$$

ove f e g possono rappresentare funzioni arbitrarie, salvo la condizione, su cui qui non mi fermo, che il potenziale resulti positivo.

Se, finalmente, $f = -\frac{A}{2}$, $g = \frac{A}{2} (1+2h)\theta$, A ed h essendo due costanti, sarà $L = Ah\theta$, $M = A$; e si ritrovano le formule (18).

Fisica. — *Su la diffusione del potenziale elettrostatico nell'aria* ⁽¹⁾. Nota del Corrispondente A. GARBASSO e di G. VACCA.

1) In una Nota, pubblicata in questi Rendiconti ⁽²⁾, abbiamo richiamato l'attenzione sopra una vecchia esperienza di Bennet e di Volta. L'elettricità *dispersa* per una punta, o con qualunque altro artificio, nell'aria di una stanza, si studiava per mezzo di un elettroscopio munito di fiamma.

Noi facevamo vedere che se la punta e la fiamma sono separate da un intervallo considerevole (10 o 15 metri, per esempio) il massimo del potenziale arriva all'elettroscopio qualche minuto dopo che la macchina ha finito di agire.

Già allora cercavamo di formarci un'idea del processo ammettendo la formazione di particelle elettrizzate, di *ioni*, i quali diffonderebbero nell'aria con una velocità assai grande.

Abbiamo istituito una serie di esperienze, che ci permettono di confermare l'ipotesi della diffusione e rivelano ad un tempo alcuni fatti nuovi.

2) Volendo studiare il fenomeno sotto forma semplice, e atta alle indagini quantitative, è opportuno disporre le cose in guisa da far dipendere il processo da una sola coordinata cartesiana. Bisogna, in altri termini, che le

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Genova.

⁽²⁾ Rend. R. Acc. dei Lincei (5), XX, [2], 1911, pag. 239.

particelle elettrizzate nascano uniformemente sopra un piano, invece che in un punto unico, come avveniva nelle nostre prime esperienze.

Si è dunque pensato di costruire un grande telaio di legno, di 5 metri per 5 metri e mezzo. Il telaio era rinforzato da due traverse parallele ai lati più corti, per modo che la sua area risultava divisa in tre rettangoli uguali.

Sui lati e su le traverse, ad intervalli regolari, abbiamo distribuito 50 punte (grossi chiodi di ferro) normali al piano del telaio, rivolte tutte dalla stessa parte, e collegate insieme con fili di rame sottili.

Il grande telaio fu sospeso, per mezzo di funi e attacchi isolanti, nell'Aula Magna dell'Università di Genova ⁽¹⁾, e mantenuto parallelo alle pareti minori a 5 metri da una di esse. Il lato lungo del detto telaio riusciva orizzontale, ad un metro circa dal suolo; e le punte erano rivolte verso il centro della sala.

Si aveva così un *piano* che, posto in comunicazione con una macchina elettrica, avrebbe dovuto emettere su tutta la sua superficie un gran numero di particelle elettrizzate.

La macchina (una Whimshurst a quattro dischi, chiusa nella sua custodia di vetro) fu collocata fra il telaio e la parete più vicina.

Il potenziale si studiava, al solito, per mezzo di una candela accesa. Questa era portata da una specie di lampada, costruita con un piatto di ebanite e quattro funicelle. Alla lampada, con una disposizione facile ad immaginare, potevano darsi due spostamenti, uno verticale e uno orizzontale, per modo da farle occupare un punto qualunque del piano mediano verticale, parallelo alle pareti maggiori dell'Aula.

Un filo di rame isolato collegava la fiamma della candela con il bottone dell'istrumento di misura ⁽²⁾. Era questo un elettrometro del tipo Braun, graduato in Volta, e si teneva, fisso, sopra un trepiede di legno, in mezzo alla stanza, a 10 metri dal telaio ⁽³⁾.

La fiamma è posta sempre a 3 metri e mezzo dal suolo, su la perpendicolare dunque condotta al piano del telaio, nel punto d'incontro delle sue diagonali.

Se si parlerà di osservazioni fatte, poniamo, a 10 o a 15 metri dal telaio, si intenderà che questa o quella fosse l'*ascissa* della fiamma (e non dell'elettrometro).

3) Facendo agire la macchina e collegando uno dei suoi conduttori con la terra, e l'altro col telaio, e tenendo accesa la candela, unita all'elettro-

⁽¹⁾ L'Aula Magna dell'Università di Genova è una bellissima sala, lunga 24 metri, larga 12 e alta 15.

⁽²⁾ Il filo non scende direttamente dalla lampada all'elettrometro, ma si avvolge prima sopra una taglia a 6 puleggie, portata dalla lampada.

Si può impiegare così un filo assai lungo, che permette un grande spostamento orizzontale della lampada, senza che il filo stesso arrivi al suolo quando la lampada è prossima all'elettrometro.

⁽³⁾ L'involucro esterno dell'elettrometro è sempre a terra.

metro nel modo che s'è detto di sopra, si hanno subito indizi di un potenziale elevato; ma si tratta di un effetto a *distanza*.

Convienne eliminarlo; e per questo abbiamo adottato il partito di mettere a terra l'elettrometro mentre la macchina agisce. Appena l'azione è terminata, si pone a terra il telaio ⁽¹⁾, e si isola invece l'elettrometro.

L'ordine di un'esperienza è dunque il seguente:

- a) si accende la candela e si porta la lampada nella posizione opportuna;
- b) si mette a terra l'elettrometro, e con esso la fiamma;
- c) si mette a terra un polo della macchina e si collega l'altro (il *secondo*) col grande telaio;
- d) si fa agire la macchina;
- e) si mette a terra il telaio, e con esso il secondo polo della macchina;
- f) si isola l'elettrometro;
- g) si leggono le indicazioni di quest'ultimo con un cannocchiale, posto lateralmente a 3 metri e mezzo di distanza.

4) La Tabella I contiene i dettagli di un'esperienza. In essa X è l'ascissa della fiamma, contata a partire dal telaio; θ è l'intervallo per il quale la macchina ha agito; t è il tempo contato dall'istante in cui la macchina ha cessato di agire, e aumentato di $\theta/2$; V è il potenziale della fiamma, come viene fornito dall'elettrometro di Braun.

TABELLA I.

(25 ottobre 1910; tempo bello).

Punta positiva.

$X = 10$ m.

$\theta = 30''$.

t	V	t	V
0' 55''	600	6' 35''	480
1 15	710*	55	450
35	650	7 15	360
55	600	35	330
2 15	530	55	320
35	400	8 15	300
55	250	35	240
3 15	150	55	240
35	100	9 15	240
55	80	35	240
4 15	90	55	230
35	130	10 15	270
55	170	35	300***
5 15	250	55	270
35	340	11 15	250
55	450	35	240
6 15	490**	55	230

La curva che esprime l'andamento del potenziale ha dunque 3 massimi.

(¹) E il conduttore della macchina che gli è unito.

5) La Tabella I riproduce il fenomeno nella sua forma tipica. Ma il processo dipende da varie circostanze e in particolare dalle condizioni igrometriche dell'ambiente.

Se il tempo è nuvoloso, il terzo massimo manca, il secondo è meno spiccato e può anche ritardare.

6) Se anche il tempo è sereno, la prima e spesso la seconda esperienza di ogni mattina presentano i caratteri corrispondenti al tempo nuvoloso. A volte, anzi, anche il secondo massimo scompare.

7) Se la punta si fa negativa, invece che positiva, si trovano qualitativamente e quantitativamente i medesimi risultati. Ma può comparire anche un quarto massimo.

8) Volendo confrontare questi risultati con quelli che seguono dall'ipotesi della diffusione, si osserverà che le condizioni del problema sono precisamente quelle ammesse nella Nota di uno di noi *Sopra un particolare fenomeno di diffusione* ⁽¹⁾.

« La concentrazione c della sostanza che diffonde è nulla da principio in tutto lo spazio; al tempo $t = -\theta/2$ essa prende sopra un piano ($x = 0$) il valore K , e lo conserva fino all'istante $t = +\theta/2$, per ridursi poi di nuovo e rimanere durevolmente allo zero ».

L'andamento, che dovrebbe corrispondere all'esperienza del paragrafo quarto, sarebbe dunque quello della fig. 2 nella Nota citata. E i caratteri delle due linee, della teorica e della sperimentale, sembrano dunque molto diversi.

La teorica presenta un solo massimo, la sperimentale ⁽²⁾ ne presenta tre.

Ma quando si volesse ad ogni modo mantenere la prima ipotesi, si potrebbe pensare di essere in presenza di diverse sostanze, le quali diffonderebbero, una indipendentemente dall'altra. Ciascun massimo sarebbe caratteristico di una sostanza particolare.

Che un simile modo di vedere non sia assurdo, si riconosce ripetendo le esperienze per diversi valori della X .

Indicando con T il tempo del massimo, che corrisponde all'ascissa X , viene infatti ⁽³⁾:

$$T = \frac{X^2}{6k^2}$$

« Per due diverse ascisse i tempi dei massimi di ugual ordine stanno fra loro come i quadrati delle ascisse ».

⁽¹⁾ Rend. R. Acc. dei Lincei (5), XX, [1], 1911, pag. 197.

⁽²⁾ Si confronti la Tabella I.

⁽³⁾ Nota citata formola (5').

9) Trattandosi di esperienze soggette a molte cause di errore non è il caso di paragonare i risultati a coppie; ma converrà invece di prendere, per le due ascisse che serviranno al confronto, le medie dedotte da un gran numero di determinazioni.

Servono all'uopo le Tabelle II e III.

TABELLA II.

X = 10.

Data	Segno della punta	θ	T_1	T_2	T_3	T_4
27.9.10	+	30"	1' 15"	?	9' "	
10.10.10	—	30	1 15	5' 5"	9 55	
Id.	+	30	1 15	6 35	12 25	
15.10.10	+	30	1 25	4 25	11 25	
Id.	—	30	55	4 55	?	15 15"
Id.	+	30	1 25	?	11 25	
17.10.10	+	30	1 25	6 35	12 25	
20.10.10	+	90	1 45	6 5	13 5	
25.10.10	—	30	1 35	5 30	11 10	15 0"
Id.	+	30	1 15	6 15	10 35	
Medie . . .			1 21	5 41	11 17	15 7

TABELLA III.

X = 14.

Data	Segno della punta	θ	T_1	T_2	T_3
27.9.10	?	30"	1' 55"	10' 55"	?
Id.	?	30	2 15	9 15	20 55
20.10.10	—	90	2 0	10 45	20 40
22.10.10	+	60	1 45	10 15	?
25.10.10	+	60	2 30	11 50	20 20
Id.	+	30	1 25	9 15	20 45
Id.	+	60	2 50	11 0	?
27.10.10	+	60	2 10	11 50	?
Medie . . .			2 6	10 34	20 40

Raccogliendo si ottiene:

X	T_1	T_2	T_3	T_4
10	1' 21"	5' 41"	11' 17"	15' 7"
14	2 6	10 34	20 40	.

e dunque i numeri della seconda orizzontale sono tutti prossimi al doppio di quelli che loro corrispondono nella prima, ma tutti un po' minori del doppio. Lo scostamento dal rapporto teorico è assai sensibile per il primo massimo (1,56), meno per il secondo (1,86) e per il terzo (1,83).

È ragionevole del resto che le cose vadano appunto così; perchè la formula che si vorrebbe verificare è dedotta nell'ipotesi che le T siano grandi rispetto alle θ .

10) In un altro modo si può confrontare l'esperienza con la teoria: studiando la distribuzione del potenziale nella sala ad un dato istante.

Il primo pensiero nostro fu quello di far scorrere la lampada orizzontalmente, mantenendola sempre alla medesima altezza. Ma abbiamo dovuto rinunciare subito a questo ordine di ricerche, perchè ci siamo accorti che i movimenti della candela, con la fiamma accesa, perturbavano il flusso degli ioni.

Si cercò allora di arrivare allo scopo per una via indiretta. Per ogni valore del tempo vi è, secondo la teoria, un valore della x , al quale corrisponde il potenziale massimo; un istante prima quella x appartiene ancora al ramo discendente della curva che esprime la distribuzione della concentrazione, un istante dopo appartiene invece al ramo di salita. Mentre l'istante del massimo spaziale corrisponde all'annullarsi della derivata del potenziale rispetto alla x .

Abbiamo costruito dunque una lampada con due candele, ad un metro una dall'altra. Il punto di mezzo del segmento che congiunge le due fiamme è quello in cui si determina il valore della derivata; le candele sono, naturalmente, allineate su la normale al telaio, alla solita altezza di 3 metri e mezzo dal suolo.

Da ciascuna fiamma scende un filo di rame, fino ad un commutatore ad altalena, che si fa agire a distanza, con una funicella; e il commutatore è posto in comunicazione con l'elettrometro. Si può così, alternativamente, leggere il potenziale di ciascuna fiamma.

Perchè il processo fosse più semplice, abbiamo eseguito l'esperienza in una giornata di cattivo tempo; eliminando dunque le varie *onde*, all'infuori delle prime due.

Si trovò in realtà che la *derivata*, negativa da principio, si annulla, diventa positiva, si annulla, ridiviene negativa, si annulla, e torna da ultimo ad essere positiva.

Il primo e il terzo zero (corrispondenti ai massimi della distribuzione) si presentarono, quando le fiamme erano alle ascisse 9,5 e 10,5 rispettivamente, nei tempi

$$\tau_1 = 4' 5'' \quad \text{e} \quad \tau_2 = 16' 30'' \quad (1).$$

(1) Questi numeri esprimono le medie di *tre* esperienze.

Secondo la teoria dovrebbe essere:

$$\tau = 3T \text{ (}^1\text{)};$$

mentre, per la Tabella II, viene

$$3T_1 = 4' 3'' = 0,99 \tau_1,$$

$$3T_2 = 17' 5'' = 1,03 \tau_2;$$

la verifica è anche migliore che non si potrebbe sperare (²).

11) Ad ogni modo, sembra lecito concludere che dobbiamo essere appunto in presenza di un fenomeno di diffusione.

Sarebbe un fenomeno bensì molto più complesso di quello che la teoria contempla nella Nota più volte citata.

Per fissare le idee, si può supporre che in vicinanza del telaio si formino degli aggruppamenti, tutti ugualmente carichi, ma di masse diverse.

Arriverebbe prima alla fiamma l'onda delle molecole semplici, poi quella delle molecole accoppiate, e così di seguito (³). Il fenomeno ha probabilmente una qualche analogia con quelli osservati pochi mesi or sono da Sir J. J. Thomson, nei tubi a vuoto (⁴).

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali*. Nota VII. *Sulla reazione chimica della bile* (⁵). Nota del dott. G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrisp. F. BOTTAZZI.

Sulla reazione chimica della bile indagata col metodo titrimetrico esistono numerose ricerche. A prescindere che i risultati di tali ricerche sono tutt'altro che concordi, esse si riferiscono alla reazione potenziale: circa la reazione attuale non esiste in letteratura che un dato del Foà (⁶) il quale

(¹) Nota citata, formola (8).

(²) E forse è così buona solo in apparenza; perchè in un giorno nuvolo T_1 e T_2 dovevano essere un po' più grandi dei valori medii.

(³) La presenza di due gas nell'aria non dovrebbe avere altra conseguenza che di rendere i massimi meno spiccati. I pesi molecolari dell'ossigeno e dell'azoto sono infatti molto vicini.

(⁴) Le esperienze descritte in questa Nota furono eseguite nell'autunno dell'anno passato. Non le abbiamo pubblicate subito perchè era nostro proposito di estendere e completare la ricerca; mentre le condizioni dell'Istituto di Fisica dell'Università di Genova ci permettono di lavorare solamente in tempo di vacanza. Abbiamo ripreso infatti il lavoro nei mesi scorsi; ma tutti i tentativi di studiare il movimento degli ioni in tubi di vetro o di cartone sono riusciti vani.

Il prof. M. Razeto ci aiutò con molto zelo in tutta la ricerca, e siamo lieti di esprimergli la nostra riconoscenza.

(⁵) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(⁶) C. Foà, *La reazione dei liquidi dell'organismo determinata col metodo elettrometrico*. Arch. di Fisiologia, III, 369, 1906.

misurò la forza elettromotrice della bile di cane contro un elettrodo a calomelano, dato che ha per altro un valore solo approssimato, non essendo all'autore riuscito di eliminare il potenziale di diffusione.

Ho perciò creduto utile di fare delle ricerche in proposito col metodo elettrometrico, eliminando il potenziale di diffusione fra la bile e la mia soluzione campione (HCl 0.01 n) con KCl secondo il metodo di Bjerrum.

I particolari della tecnica da me seguita sono descritti in una mia Nota precedente (¹).

La bile di cui mi son servito in queste mie ricerche fu sempre raccolta dalla cistifellea.

Numero	Data	T° C	Animale	F. E. M. Volta	$C_H \times 10^7$	$C_{OH} \times 10^7$	$\frac{C_{OH}}{C_H}$
1	1911 4/3	14°	Cane	0.296	0.657	0.623	0.95
2	" 14/3	13°	"	0.296	0.657	0.608	0.93
3	" 21/3	15°	"	0.297	0.626	0.734	1.17
4	" 25/3	15° 8	"	0.337	0.129	3.850	29
5	" 30/3	17°	"	0.292	0.831	0.677	0.81
6	" 6/4	15° 8	"	0.309	0.891	1.28	3.2
7	" "	15° 8	"	0.301	0.547	0.727	1.3
8	" 16/5	22°	"	0.274	2.09	0.430	0.2
	" 4/4	16°	Coniglio	0.310	0.385	1.29	3.3
	" 27/4	18°	Tacchino	0.293	0.843	0.723	0.85
1	" 12/5	21°	Bue	0.328	0.230	3.48	15
2	" 18/5	21°	"	0.335	0.173	4.61	26
1	" 12/5	20° 5	Pecora	0.254	3.04	0.264	0.087
2	" 18/5	21°	"	0.271	2.22	0.360	0.16

Dai dati riferiti risulta che su 8 esami di bile di cane almeno in 5 casi la bile mostrò una reazione neutra. Infatti nelle esperienze 1, 2, 3, 5 e 7 la differenza fra la concentrazione degl'ioni H' e OH' è così piccola, che tenuto conto dell'errore sperimentale non si può assolutamente affermare esistere una reazione alcalina o acida. Nell'esperienza 6^a e specie nella 4^a invece

(¹) Questi Rendiconti, pag. 107.

la bile mostrò una debolissima ma decisa reazione alcalina. Per contro una reazione acida si riscontrò nella esperienza 8^a.

Per la bile di tacchino la reazione può esser ritenuta neutra.

La bile di bue e di coniglio ha una debole reazione alcalina. Quella di pecora è decisamente acida.

Ma per tutti questi animali i campioni esaminati furono troppo pochi per concludere, specie dopo i risultati ottenuti con la bile di cane, che in alcuni la bile abbia reazione acida, in altri alcalina.

Le ricerche sulla bile di cane mostrano infatti come questo liquido sia nella maggior parte dei casi neutro, ma come, sempre allontanandosi pochissimo dalla neutralità, possa assumere reazione acida o basica.

Probabilmente la reazione della bile, come quella d'ogni altro liquido d'escrezione, varia colle condizioni dell'animale, soprattutto colla sua alimentazione. Uno studio da questo punto di vista, raccogliendo la bile da una fistola permanente, sarebbe senza dubbio interessante. I dati da me ottenuti spiegano perfettamente i risultati poco concordi ottenuti col metodo titrimetrico.

Così, per esempio, A. Jolles⁽¹⁾ servendosi della fenoltaleina come indicatore, affermò che la bile dei vari animali da lui esaminati (uomo, cane, bue, coniglio ecc.) ha reazione acida, ed espresse questa acidità coi milligrammi di base da aggiungersi alla bile perchè la fenoltaleina si colorasse.

Ma in realtà le ricerche di Jolles mostrano soltanto che la concentrazione degli H⁺ nella bile supera certamente i gr. eq. 5×10^{-9} per litro, il che risulta anche dai miei dati. Ma ciò non toglie che la sua reazione possa essere neutra o magari alcalina.

E alcalina è stata più recentemente trovata per l'uomo da Brand⁽²⁾ il quale si servì della laccamuffa come indicatore, d'un indicatore cioè che è capace già di svelare una alcalinità molto minore di quanto non possa la fenoltaleina.

Inoltre queste oscillazioni nella reazione della bile sono interessanti anche per l'influenza che la bile esercita sui processi digestivi.

Probabilmente la discordanza fra i risultati dei vari autori, circa l'influenza della bile sulla digestione pancreatico ecc., dipendono appunto dalla diversa reazione della bile adoperata, conoscendosi bene l'enorme influenza che sui processi di digestione esercita la reazione dell'ambiente in cui essi si compiono.

(¹) A. Jolles, *Beiträge zur Kenntniss der Galle und über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins in des menschlichen und tierischen Galle*. Pflüg. Arch., LVII, 1, 1894.

(²) J. Brand, *Beitrag zur Kenntniss der menschlichen Galle*. Pflüg. Arch. XC, 491, 1902.

Su ciò richiamò già l'attenzione il Chittenden⁽¹⁾ il quale mostrò inoltre come il potere di fissare acidi o basi della bile varia da animale a animale.

Anche io ho fatto delle ricerche in proposito colla tecnica già descritta a proposito della linfa, e da esse risulta che la quantità di base o di acido richiesto dalla bile, per passare dalla reazione $C_H = 1 \times 10^{-9}$ a l'altra $C_H = 2 \times 10^{-4}$ espressa in gr. eq. per litro, varia da un minimo di 0,05 ad un massimo di 0,12. Come si vede, il potere neutralizzatore della bile, pure essendo minore di quello del siero di sangue e della linfa (il che dipende probabilmente dalla scarsezza nella bile di sostanze proteiche) è cospicuo, e le sue oscillazioni sono notevoli.

Così che io credo che per uno studio definitivo dell'azione della bile sui processi digestivi si dovrebbe tener conto non solo della reazione della bile, ma anche del suo potere di fissare acidi o basi, o della modificazione che la bile induce nella reazione dell'ambiente in cui la digestione avviene.

Ho calcolato infine dai dati titrimetrici, analogamente a quanto ho fatto per il siero di sangue e per la linfa, la costante di dissociazione della bile considerata come base o come acido unico.

Riporto nella tabella seguente i valori riferentisi a tre campioni di bile, uno acido, uno alcalino e un terzo approssimativamente neutro.

Acidità	Alcalinità	Alcalinità Acidità	Potere neutraliz- zatore	$C_H \times 10^7$	$C_{HO} \times 10^7$	$\frac{C_{HO}}{C_H}$	K acido	K basico
0.025	0.08	3.2	0.105	2.090	0.430	0.2	1.75×10^{-13}	2.3×10^{-14}
0.015	0.11	7	0.125	0.230	3.48	15	3.5×10^{-14}	1.1×10^{-14}
0.037	0.05	1.3	0.087	0.843	0.723	0.85	1.9×10^{-13}	10×10^{-14}

Come si vede la forza acida e basica della bile oscilla entro limiti molto ampî, senza confronti più ampî che non per il siero di sangue o di linfa. Ciò dimostra che la composizione chimica della bile varia da animale a animale, e probabilmente nello stesso animale in vari momenti.

Se queste variazioni nei costituenti acidi e basici della bile rappresentano un meccanismo di regolazione della reazione dei liquidi interni dell'organismo, o piuttosto un effetto della natura chimica delle sostanze alimentari, è questione che si ricollega a quella più importante, se o in quanto la bile sia da considerarsi come un liquido di escrezione o di secrezione.

⁽¹⁾ H. Chittenden and A. Albro, *The influence of bile and bile salts on pancreatic proteolysis*. Amer. Journ. of Physiol., I, 307, 1898.

(nel nostro caso nulla) sono equivalenti (Bianchi, loc. cit., pag. 75) potremo allora (per la definizione di equivalenza) trovare tre funzioni $\varphi_1(x, y, z)$, $\varphi_2(x, y, z)$, $\varphi_3(x, y, z)$ tali che, ponendo $x_0 = \varphi_1(x, y, z)$, $y_0 = \varphi_2(x, y, z)$, $z_0 = \varphi_3(x, y, z)$, la forma (1) si traduca nella (4). E allora, scrivendo $\varphi_1 = x - u$, $\varphi_2 = y - v$, $\varphi_3 = z - w$, potremo intendere, evidentemente, che le u, v, w siano componenti di spostamento in una deformazione, che avrà le assegnate caratteristiche.

Le equazioni del De Saint-Venant si otterranno, dunque, immediatamente, eguagliando a zero i suddetti simboli Riemanniani (i quali nel nostro caso sono in numero di 6 distinti). Avremo, così (in virtù della espressione dei simboli stessi, che viene data a pag. 73 del citato volume del Bianchi) le equazioni cercate

$$\left\{ \begin{aligned} (12, 12) &= \frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_{yy}}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 \varepsilon_{xy}}{\partial x \partial y} + \\ &+ \sum_{l, m} A_{l, m} \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ l \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 2 \\ l \end{bmatrix} \right\} = 0 \\ (12, 13) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \varepsilon_{yz}}{\partial x} - \frac{\partial \varepsilon_{zx}}{\partial y} - \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial z} \right) + \frac{\partial^2 \varepsilon_{xx}}{\partial y \partial z} + \\ &+ \sum_{l, m} A_{l, m} \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ l \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3 & 2 \\ l \end{bmatrix} \right\} = 0 \\ &\text{e le analoghe,} \end{aligned} \right. \quad (l, m = 1, 2, 3)$$

dove $A_{l, m}$ rappresenta il complemento algebrico di $a_{l, m}$ nel discriminante relativo alla forma (4) e

$$\begin{bmatrix} r & h \\ m \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a_{rm}}{\partial x_h} + \frac{\partial a_{hm}}{\partial x_r} - \frac{\partial a_{rh}}{\partial x_m} \right) \\ (r, h = 1, 2, 3)$$

avendo posto

$$\begin{aligned} x &= x_1, \quad y = y_1, \quad z = z_1 \\ 1 - 2\varepsilon_{xx} &= a_{11}, \quad 1 - 2\varepsilon_{yy} = a_{22}, \quad 1 - 2\varepsilon_{zz} = a_{33} \\ -2\varepsilon_{xy} &= -2\varepsilon_{yx} = a_{12} = a_{21}, \quad -2\varepsilon_{xz} = -2\varepsilon_{zx} = a_{13} = a_{31}, \\ -2\varepsilon_{yz} &= -2\varepsilon_{zy} = a_{23} = a_{32}. \end{aligned}$$

Chimica. — *Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici* ⁽¹⁾. Nota di G. CALCAGNI e L. BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Si espongono in questa Nota i risultati sperimentali e le conclusioni sulla basicità degli alcool-acidi.

TABELLA V.
Conducibilità specifiche. Acido malico + NH₃.

Numero	Molecola di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,5574	0,3802	0,2490	0,1577	0,09548
2	0,2778	0,4684	0,3129	0,2063	0,1315	0,08050
3	0,5555	0,5256	0,3148	0,1912	0,1176	0,07075
4	0,8333	0,6630	0,3632	0,2020	0,1163	0,06789
5	1,0	0,7634	0,4091	0,2200	0,1217	0,06906
6	1,111	0,8420	0,4489	0,2381	0,1298	0,07265
7	1,667	1,316	0,6901	0,3563	0,1861	0,09699
8	2,0	1,614	0,8451	0,4205	0,2218	0,1153
9	2,222	1,719	0,8958	0,4655	0,2412	0,1259
10	2,778	1,741	0,9062	0,4768	0,2486	0,1339
11	3,0	1,734	0,9062	0,4749	0,2507	0,1321
12	3,411	1,732	0,9062	0,4749	0,2497	0,1308
13	3,889	1,739	0,9164	0,4826	0,2551	0,1352
14	5,000	1,739	0,9147	0,4829	0,2572	0,1371

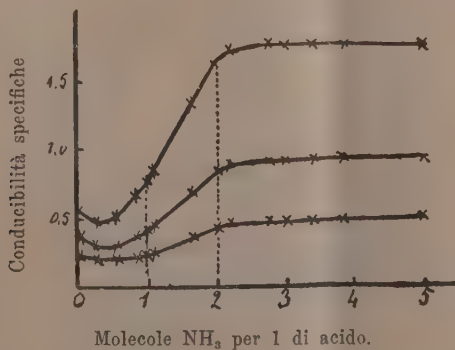


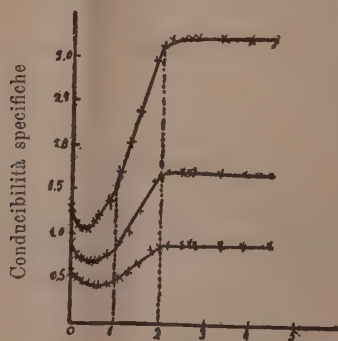
FIG. 5.

⁽¹⁾ V. Rendiconto precedente, pag. 264.

TABELLA VI.

Conducibilità specifiche. Acido tartarico + NH₃.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	1,278	0,8609	0,5646	0,3594	0,2210
2	0,1889	1,128	0,7671	0,5100	0,3288	0,2047
3	0,2778	1,052	0,7102	0,4697	0,3043	0,1902
4	0,4167	1,063	0,6883	0,4421	0,2836	0,1755
5	0,5555	1,123	0,6849	0,4276	0,2685	0,1657
6	0,6667	1,190	0,7017	0,4242	0,2608	0,1575
7	0,8333	1,353	0,7610	0,4383	0,2596	0,1542
8	1,111	1,697	0,9142	0,4952	0,2753	0,1484
9	1,333	2,024	1,077	0,5722	0,3070	0,1680
10	1,556	2,379	1,258	0,6604	0,3465	0,1851
11	1,889	2,937	1,561	0,8188	0,4091	0,2191
12	2,0	3,106	1,650	0,8602	0,4455	0,2301
13	2,222	3,209	1,699	0,8842	0,4659	0,2414
14	2,500	3,209	1,699	0,8950	0,4679	0,2456
15	2,667	3,209	1,705	0,9029	0,4753	0,2492
16	2,778	3,222	1,705	0,8950	0,4640	0,2457
17	3,333	3,202	1,699	0,8961	0,4734	0,2499
18	3,889	3,204	1,705	0,8961	0,4736	0,2480
19	4,444	3,217	1,719	0,9069	0,4791	0,2535



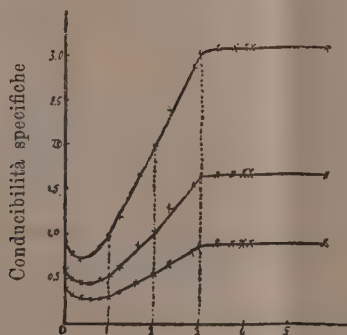
Molecole NH₃ per 1 di acido.

FIG. 6.

TABELLA VII.

Conducibilità specifiche. Acido citrico + NH₃.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,8983	0,6031	0,3895	0,2441	0,1462
2	0,2083	0,7538	0,5088	0,3337	0,2119	0,1280
3	0,4167	0,7173	0,4587	0,2951	0,1850	0,1128
4	0,6250	0,7663	0,4562	0,2751	0,1686	0,1013
5	0,8333	0,8694	0,4829	0,2751	0,1600	0,09420
6	1,0	0,9808	0,5323	0,2905	0,1630	0,09288
7	1,25	1,218	0,6473	0,3426	0,1840	0,1013
8	1,667	1,662	0,8799	0,4574	0,2381	0,1259
9	2,0	1,992	1,069	0,5566	0,2920	0,1523
10	2,333	2,372	1,270	0,6680	0,3462	0,1806
11	2,833	2,876	1,552	0,8215	0,4302	0,2240
12	3,0	3,033	1,641	0,8693	0,4555	0,2371
13	3,411	3,116	1,683	0,8996	0,4741	0,2482
14	3,750	3,109	1,691	0,8996	0,4752	0,2482
15	4,0	3,123	1,698	0,9164	0,4865	0,2540
16	4,167	3,122	1,691	0,9089	0,4846	0,2522
17	5,833	3,135	1,705	0,9185	0,4928	0,2589



Molecole NH₃ per 1 di acido.

FIG. 7.

Dalle esperienze risulta quanto segue:

Tutti gli acidi adoperati si lasciano titolare molto bene con la fenolftaleina e potassa; il contenuto di ogni cm^3 di soluzione coincideva quasi perfettamente con quello calcolato per pesata diretta.

Le curve di neutralizzazione degli acidi presentano tanti gomiti quanti sono i carbossili contenuti nella molecola. Esse passano prima per un minimo per risalire subito dopo rapidamente fino alla completa neutralizzazione. Oltre questo punto tutte le curve corrono quasi parallelamente all'asse delle ascisse, il che sta a dimostrare la scarsezza dei ioni ossidrilici nelle soluzioni.

Negli acidi polibasici si osserva che i gomiti di neutralizzazione non sono molto marcati, tranne l'ultimo; ciò evidentemente è dovuto alla poca diversità di dissociazione dei sali bi- e mono-acidi che successivamente si formano.

Concludendo gli ossidrilici non si manifestano punto sulla curva di neutralizzazione. Questo fatto però non deve far escludere che l'H alcoolico possa comportarsi come l'H di un carbossile, se si pensa che le suddette misure si sono effettuate in soluzioni acquose diluite, condizioni favorevolissime ai fenomeni d'idrolisi. Se si idrolizzano sali formati da acido debole e base forte, e quelli formati da acido forte e base debole, a maggior ragione si idrolizzano i sali risultanti da una base e un acido entrambi debolissimi come è l'ammoniaca e potrebbe essere l'aggruppamento alcoolico.

Quindi i risultati finora ottenuti non sono per nulla decisivi sulla funzione degli OH alcoolici negli ossiacidi, poichè nè escludono la formazione di sale, nè dimostrano che sia avvenuta. Spero di arrivare a conclusioni più precise nelle ulteriori ricerche.

Chimica. — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici* ⁽¹⁾. Nota di U. COLACICCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'interessante proprietà che posseggono i pirroli di combinarsi con le aldeidi fu studiata successivamente da vari autori. Dennstedt ⁽²⁾ per primo condensando il pirrolo colla paraldeide ottenne un composto complesso che distillato a secco fornisce etilpirrolo e constatò che anche i chetoni hanno un comportamento del tutto analogo.

Feist ⁽³⁾ impiegò le aldeidi aromatiche ed ottenne composti del tipo:



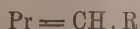
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della Università di Parma, diretto da G. Plancher.

⁽²⁾ Ber. 18, 3316 (1885); 19, 2189 (1886); 20, 850, 2449 (1887).

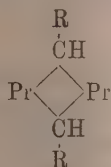
⁽³⁾ Ber., 35, 1647 (1902).

analoghi a quelli che si formano col tiofene⁽¹⁾ e col metilchetolo⁽²⁾, e giunse a stabilire che la sola condizione, perchè questa reazione sia possibile, è che nel derivato pirrolico uno degli atomi di idrogeno legati al carbonio del nucleo sia libero.

Dall'n-fenilpirrolo e benzaldeide⁽³⁾ ottenne un derivato risultante da eliminazione di H₂O fra una molecola di aldeide e una di pirrolo



ma non escluse che questo potesse avere la molecola doppia, nel qual caso era da assegnargli la costituzione di un derivato del diidropirindolo:

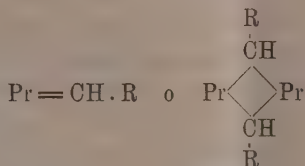


Pictet⁽⁴⁾, in seguito, dal pirrolo e formaldeide ottenne un corpo amorfo originato da due molecole di pirrolo, più tre di aldeide meno 2. H₂O, avente la composizione C₁₁H₁₂N₂O e che dava per distillazione α-metilpirrolo⁽⁵⁾ E facendo agire il cloruro di metilene sul pirrolato potassico ottenne l'n-metilendipirrolo⁽⁶⁾ il quale scaldato si traspone in C-derivato che per ulteriore distillazione rigenera pirrolo.

Per quanto riguarda la formula di questi derivati resta ancora indeciso se essi abbiano formula semplice o doppia non essendone in alcun caso stato determinato il peso molecolare. Volendo ritenere che spetti formula semplice ai derivati formantisi da una molecola di aldeide per due di corpi pirrolici si può ritenere con Feist⁽⁷⁾ probabile la formula di dipirrilmetani



Nel caso del fenilpirrolo resta ancora da decidere fra una delle due forme:



(¹) Ber., 29, 2205 (1896).

(²) Ann., 242, 372 (1887); Bull., 5 [4], 736 (1909).

(³) Ber., 35, 1655 (1902).

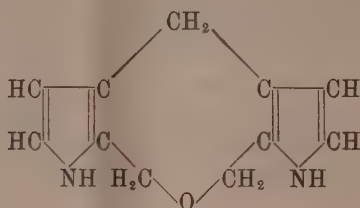
(⁴) Ber., 40, I, 1166 (1907).

(⁵) Ber., 40, I, 1168 (1907).

(⁶) Ber., 40, 1168 (1907).

(⁷) Ber., 35, 1647 (1902).

Nel prodotto della formaldeide col pirrolo, della composizione $C_{11}H_{12}N_2O$ il quale a differenza degli altri contiene ossigeno, potrebbe darsi che i due nuclei pirrolici fossero fra loro uniti per mezzo degli aggruppamenti $-CH_2-$ e $-CH_2-O-CH_2-$



e allora si capirebbe come per distillazione il gruppo $-CH_2-$ si elimini ⁽¹⁾ e invece il $-CH_2-O-CH_2-$ analogamente a quanto avviene per l'etere benzilico ⁽²⁾ dia origine al gruppo $-CH_3$.

Siccome si erano ottenuti i derivati del dipirrilmetano solo con le aldeidi aromatiche ho voluto ottenere gli analoghi con le aldeidi grasse ed ho visto che questo è possibile tuttavolta che si impieghino dei pirroli aventi un solo idrogeno metinico libero. Noto però che si ha la separazione di derivati solidi cristallizzabili solo nel caso in cui nel pirrolo vi siano gruppi negativi; nel mio caso radicali acidi come l'acetile ed il benzoile.

La formazione di derivati del dipirrilmetano non è quindi esclusiva delle aldeidi aromatiche, ma è generale a tutte le aldeidi quando concorrono opportune condizioni per evitare che la reazione si complichì.

In questa Nota per la quale avevo di mira essenzialmente di preparare materiale per le ulteriori ricerche descrivo i derivati della:

Formaldeide col 2-4-dimetil-3-acetil; 2-4-dimetil-5-acetil e 2-4-dimetil-5-benzoilpirrolo;

Paraldeide coi pirroli sopradetti;

Butil-, isobutil- ed eptilaldeide col 2-4-dimetil-5-benzoilpirrolo; rimandando ad altra Nota lo studio dei loro prodotti di decomposizione.

La formazione di questi derivati avviene abbastanza facilmente in tutti i casi in cui i corpi pirrolici impiegati rispondono alla condizione di avere un solo idrogeno metinico libero e un gruppo negativo nella molecola. Col 2-3-5-trimetilpirrolo infatti, che non si trova in queste condizioni, non si separa alcun composto solido, ma si hanno colorazioni rosse più o meno intense secondo le varie condizioni d'esperienza.

Le condensazioni con l'aldeide formica avvengono più rapidamente e si fanno usando la soluzione del commercio al 40% mescolata con la soluzione alcoolica del derivato pirrolico in presenza di una traccia di acido

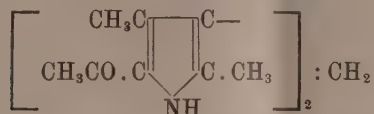
⁽¹⁾ Ber., 40, 1168 (1907).

⁽²⁾ Lowe, Ann., 241, pag. 374.

cloridrico. Colle altre aldeidi conviene agire senza solventi, e usando come mezzo di condensazione una piccola quantità di cloruro di zinco, e prolungando il riscaldamento a bagno maria più o meno secondo la grandezza molecolare dell'aldeide impiegata.

PARTE SPERIMENTALE.

Bis-(2-4-dimetil-5-acetilpirril)metano

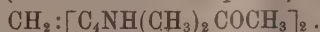


Si forma dopo lieve riscaldamento dei componenti, in soluzione alcolica già allo stato cristallino. È difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici. Cristallizzabile dall'alcool assoluto in pagliette o aghetti raggruppati giallognoli fondenti a 272°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Calcolato per $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$		Trovato
C %	71,33	71,41 —
H	7,69	8,12 —
N	9,79	10,17 - 9,84

Bis-(2-4-dimetil-3-acetilpirril)metano



Anche questo derivato si ottiene dopo pochi minuti di riscaldamento. È costituito da una polvere giallastra finemente cristallina difficilmente solubile in tutti i solventi organici. Fonde a 268°.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

Calcolato per $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$		Trovato
N %	9,79	10,06

Bis-(2-4-dimetil-5-benzoilpirril)metano

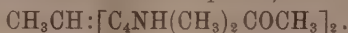


Si separa dopo un quarto d'ora di riscaldamento dalla soluzione alcolica, in bellissimi aghetti duri incolori fondenti a 257-258°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Calcolato per $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$		Trovato
C %	79,02	79,23
H	6,34	6,73
N	6,83	6,98

Bis(-2-4-dimetil-5-acetilpirril)metilmetano

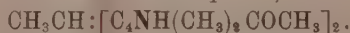


Scaldando a bagnomaria quantità equimolecolari dei due componenti in presenza di poco ZnCl_2 , dopo un'ora circa si ha la completa separazione del nuovo composto che può venire cristallizzato dall'alcool assoluto bollente. Aghetti splendenti giallognoli che fondono a 253° .

All'analisi ha dato i risultati seguenti:

	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
C %	72	71,46 - 71,48
H	8	8,09 - 8,07
N	9,84	9,64

Bis(-2-4-dimetil-3-acetilpirril)metilmetano



Si forma come nel caso precedente e si purifica concentrando la sua soluzione alcoolica finchè il prodotto comincia a cristallizzare sulle pareti del recipiente. Bellissime pagliette splendenti leggermente rosee. P. f. 254° .

Una determinazione di azoto ha dato:

	Calcolato per $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N %	9,84	9,51

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)metilmetano



È una sostanza difficilmente solubile nella più parte dei solventi organici eccettuati l'acetone e l'alcool da cui si può cristallizzare. Prismi piccolissimi che fondono a $244-245^\circ$ in un liquido giallo.

Una determinazione di azoto ha dato:

	Calcolato per $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N %	6,60	6,65

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)propilmetano

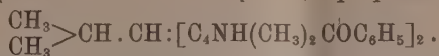


Per la formazione di questo derivato occorre un riscaldamento di qualche ora. È una polvere gialla cristallina, cristallizzabile dall'alcool assoluto da cui si deposita per raffreddamento in prismetti gialli fondenti a $217-218^\circ$.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

	Calcolato per $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N %	6,19	6,36

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)isopropilmetano



È un prodotto molto solubile in quasi tutti i solventi organici. Si purifica per successive precipitazioni con acqua dalla sua soluzione alcoolica. Fiocchetti giallognoli che a 80° rammolliscono, a 100° si convertono in una massa spugnosa e a 180° fondono completamente.

Una determinazione di azoto ha dato il seguente risultato:

Calcolato per $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N % 6,19	6,40

Bis(-2-4-dimetil-5-benzoilpirril)esilmetano



Questo derivato è costituito da una polvere gialla cristallina pochissimo solubile in tutti i solventi. Fonde a 178°-179°.

Una determinazione di azoto ha dato:

Calcolato per $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_2$	Trovato
N % 5,66	5,62

Caratteristica di questi derivati è quella di avere punti di fusione elevati che però decrescono coll'aumentare del peso dell'aldeide; nei benzoil-derivati poi si nota la regolarità che per ogni atomo di carbonio in più dell'aldeide il punto di fusione diminuisce di 13 gradi. Caratteristico è pure il loro colore più o meno giallognolo e la loro solubilità negli acidi concentrati.

Da prove preliminari ho potuto notare che l'n- e l' α -metilpirrolo si condensano prontamente coll'aldeide formica dando dei prodotti amorfi bianchi che vanno rapidamente colorandosi fino al rosso scuro. I due dimetilpirroli isomeri non forniscono alcun prodotto solido mentre le soluzioni si colorano rapidamente fino al rosso rubino e rimangono perfettamente limpide. L'etere α -metil β -carbopirrolico dà un prodotto bianco insolubile in forma di aghetti tenuissimi.

Della formazione di questi derivati mi occuperò in seguito dopo aver studiato il comportamento dei vari ossidanti e riducenti sui prodotti già descritti, e di aver terminato lo studio della loro scomposizione pirogenica che ho già in corso.

Dirò inoltre che anche le aldeidi tipo gliossale reagiscano sul pirrolo; con esse dovrebbero formarsi dei derivati del pirindolo la sintesi dei quali sarebbe di un certo interesse perchè è stato manifestato il dubbio che da questo nucleo debbono derivarsi le materie coloranti del sangue.

Chimica. — *Essenza della Santolina Chamaecyparissus* L. (*Azione dell'idrossilammina*) ⁽¹⁾. Nota II di L. FRANCESCONI e P. SCARAFIA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Dalla Nota precedente ⁽²⁾ risulta che l'essenza delle S. Ch. contiene un terpene, l'etere di un alcool e composti ossigenati idroaromatici. Non ha acidi, alcoli o fenoli liberi.

Alcune esperienze preliminari indicarono che i composti ossigenati idroaromatici sono carbonilici, non ostante che l'estrazione con il bisolfito e la reazione con la semicarbazide non dessero buoni risultati. Molto migliori si ebbero con l'idrossilammina, la di cui azione si sperimentò sulla essenza integrale estratta nel luglio 1910 e sulle sue frazioni.

Il modo di agire è sempre lo stesso; i risultati variano a seconda della frazione adoperata; i prodotti sono i seguenti:

1. Idrossilamminossima di un chetone $C^{10}H^{16}O$.
2. Una ossima del medesimo chetone.
3. Una ossima di un chetone diverso.
4. Una idrossilammina semplice.
5. Terpene ed altri componenti della essenza inalterati.

Azione della Idrossilammina sulla essenza e sulle sue frazioni.

Le proporzioni dei corpi reagenti sono sempre le medesime:

Essenza o sua frazione	gr.	<i>N</i>
Cloridrato di idrossilammina	"	<i>N</i>
Alcool a 96 %	cc. 10.	<i>N</i>
Acqua	" $\frac{2}{5}$	<i>N</i>
Bicarbonato sodico $\frac{43}{25}$	gr.	<i>N</i>

Si scioglie l'essenza nell'alcool, si aggiunge il cloridrato tutto ad una volta, ed in seguito, a poco a poco, il bicarbonato. Si riscalda a ricadere (per 12 o 20 ore) tanto più, quanto maggiore è la quantità della sostanza reagente.

Dopo tale trattamento sparisce del tutto l'odore caratteristico della essenza, sostituito da uno più gradevole e meno pungente. La soluzione assume

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

⁽²⁾ Questi Rendiconti pag. 255.

un colore che va dal giallo citrino all'arancione tanto più carico, quanto più progredisce il numero della frazione.

Si filtra poi a caldo a pressione e si lava con alcool. Sul filtro rimane cloruro sodico formatosi e bicarbonato inalterato.

La soluzione acquosa alcoolica si distilla a b. m. a pressione ordinaria quasi totalmente, si ha così un residuo oleoso che è un miscuglio di idrossilamminossima, di ossime e di idrossilammina semplice; mentre l'alcool distillato, diluito con 4 o 5 volumi di acqua, dà un olio limpido, incolore, galleggiante e che è costituito principalmente da terpene. Questo separato dall'acqua alcoolica e lavato, sbattendolo in imbuto a rubinetto, tre o quattro volte con acqua per estrarne l'alcool, si pesa, per averne il rendimento nella reazione.

Il residuo oleoso della soluzione alcoolica, per raffreddamento e previa aggiunta di un poco d'etere, dà un bellissimo prodotto bianco cristallino di idrossilammina ossima, che si raccoglie sul filtro a pressione e si lava con etere.

La soluzione etero-alcoolica si agita con acqua per eliminare il cloruro sodico, quindi si concentra nel vuoto e si riprende con miscuglio di etere e ligroina, con che cristallizza ancora dell'idrossilamminossima. Questa si raccoglie; le acque madri, alquanto colorate in celeste pallido, si svaporano nel vuoto.

Il prodotto cristallino, ossia l'idrossilamminossima ricavato precedentemente si lava bene con acqua, triturandolo in un mortaglio per eliminarne il cloruro sodico che contiene, quindi si raccoglie su filtro a pressione, si lava ancora con acqua. Il prodotto è farinoso, ruvido al tatto, e non bagnabile dell'acqua; si asciuga fra carta, e così si pesa ancora non del tutto secco.

Il residuo oleoso, risultante dallo svaporamento nel vuoto dell'alcool etere, contenente le ossime, l'idrossilammina e piccola quantità di idrossilammino ossima, si distilla nel vuoto, e in tal caso passano le prime e rimane una materia vischiosa dalla quale con alcool si ottiene cristallizzata ancora idrossilamminossima. Oppure, più convenientemente, si distilla in corrente di vapore e, in tal caso, distilla insieme con l'acqua un olio denso che galleggia ed è un miscuglio delle ossime e dell'idrossilammina, mentre nell'acqua vi rimane disciolta la maggior parte dell'idrossilammina. Rimane indietro una materia solida, vischiosa, che dà ancora, con l'alcool, l'idrossilamminossima cristallizzata e bianca.

Dalle acque si separa dapprima il miscuglio di ossime ed idrossilammina, che si pesa. Le acque, previa aggiunta di ossido di mercurio, si distillano di nuovo in corrente di vapore e danno un olio bleu verdastro che è il nitroso, corrispondente alla idrossilammina semplice in esse disciolta.

La reazione eseguita sulla essenza integrale dette per 140 grammi di essenza, dopo 20 ore di riscaldamento, 65 grammi di idrossilammino ossima

umida, pari a 50 disseccate nel vuoto su acido solforico; 43 di miscuglio di ossime e di idrossilammina semplice, gr. 8 di nitroso composto e gr. 30 di terpene.

Il risultato della reazione sulle singole frazioni della essenza estratta nel luglio 1910 è approssimativamente il seguente:

Nella prima frazione, come era prevedibile, si ha in massima quantità il terpene che però va man mano diminuendo sino a ridursi a circa $\frac{1}{2}$, della essenza adoperata, nella 2^a; $\frac{1}{5}$ nella 3^a; $\frac{1}{10}$ nella 4^a ed a quantità trascurabile nella 5^a.

L'idrossilammin-ossima invece raggiunge la proporzione massima nella 4^a frazione, cioè in quella che presenta potere rotatorio più piccolo, con circa $\frac{2}{5}$, mentre il miscuglio di ossime e di idrossilammina semplice raggiunge il valore massimo nelle ultime con più di $\frac{4}{5}$ della essenza adoperata, il che insieme a quanto si dirà in seguito starebbe a dimostrare la presenza di più di un composto carbonilico.

TERPENE.

Il terpene è un liquido limpido, incolore, dall'odore gradevolissimo tanto più, quanto ha maggiore diluizione. Ottenuto come si è detto, non è puro, ma contiene probabilmente un poco di etere d'alcool. Disseccato su solfato sodico comincia a bollire a 160°, e solo dopo qualche frazionamento si ha abbastanza puro. Bolle fra 165-70°; sembra contenere un solo doppio legame.

OSSIME — IDROSSILAMMINA — NITROSO — CHETONE.

Come si è accennato, il liquido oleoso che distilla con la corrente del vapore e che si separa dall'acqua è un miscuglio di *Ossime* l'una corrispondente al chetone della idrossilamminaossima, l'altra ad un diverso chetone, e di una *Idrossilammina* semplice. La separazione dei componenti il miscuglio non è facile, però da esso può ottenersi pura l'Idrossilammina nel modo seguente: Il liquido oleoso si riscalda a ricadere per pochi minuti con acido cloridrico diluito, quindi il tutto si distilla in corrente di vapore, con che si ottiene nel distillato un chetone, mentre dalla soluzione acida che rimane, saturando prima con bicarbonato sodico ed estraendo ripetutamente con etere, si ottiene l'idrossilammina cristallizzata.

Questa si separa dall'etere per lento svaporamento in grossi cristalli, ma per rapido svaporamento dà lamine esagonali. Fonde a 62°-64°.

È facilmente solubile in alcool, etere ed in ligroina, dai quali solventi cristallizza a stento e solo per lento e totale svaporamento. È solubile nell'acqua sulla quale presenta il singolare fenomeno della canfora; cioè un cristallino messo nell'acqua rimane alla superficie e si mette a girare rapidamente intorno a sè, mentre si va disciogliendo. A differenza della idrossi-

laminosissima la sua soluzione acquosa riduce il Fehling a caldo senza previo riscaldamento con acido cloridrico.

Con ossido di mercurio si ossida facilmente, ma a differenza della idrossilammin-ossima che dà un composto incolore; dà invece un *Nitroso* cristallizzato e bianco, ma che diviene bleu in soluzione o per fusione.

Il nitroso composto si estrae però in rilevante quantità nella preparazione dei composti ossimici, principalmente dalle acque che distillano insieme con il miscuglio di ossime e idrossilammina. Data la solubilità di questa in acqua, essa vi rimane nella maggior parte disciolta e perciò trattando queste acque con ossido di mercurio e distillando, si ottiene un olio verde-azzurro che è il nitroso composto. L'olio verde si rapprende e cristallizza, e spremendo alla pompa, quindi lavando con alcool metilico se ne ottiene il nitroso composto cristallizzato bianco.

Detto composto fonde a 60°-62°, è molto volatile a temperatura ordinaria, ha odore pungente e simile a quello del chetone ripreso delle ossime. Solubilissimo nei vari solventi, si colora in verde bleu, ma col tempo le sue soluzioni si alterano e diventano gialle.

Le *Ossime* sono liquidi oleosi di odore gradevole, più leggeri dell'acqua e che riducono il Fehling dopo riscaldamento con acido cloridrico diluito, in seguito al quale per idrolisi danno il composto o un miscuglio di *composti carbonilici*, consistente in un liquido limpido, incolore, dell'odore alquanto irritante, gradevole, che però trattato a sua volta con idrossilammina non dà idrossilammino ossima, quindi non si può riferire a detto composto.

Ma sui rapporti fra i composti risultanti dalla reazione si ritornerà in seguito dopo descritto ed esposto lo studio del prodotto chimicamente meglio definito, l'idrossilamminossima.



L'idrossilamminossima è una sostanza bianca, lucente di aspetto sericeo, pochissimo solubile nell'acqua a freddo, alquanto a caldo; solubile invece discretamente nell'alcool, meno a freddo più a caldo; 3 grammi si sciolgono a caldo in 50 cc. di alcool a 96 %; in etere la solubilità è maggiore, ma ne cristallizza meno facilmente; più ancora solubile è in etere acetico.

Cristallizzata dall'alcool per lento svaporamento si presenta in prismi grossi, massicci, lucenti, mentre sul vetrino del microscopio, dall'etere per rapido svaporamento, dà cristallini riuniti a rosario, che si ridisciolgono a stento, il che serve a distinguere l'idrossilamminossima del suo prodotto di ossidazione, la diossima. Dall'etere acetico si separa invece in laminette sottili.

La soluzione acquosa bollente *non* riduce il Fehling; però lo riduce energicamente se prima bollita per qualche istante con acido cloridrico diluito. Quando è pura fonde a 190° con un singolare comportamento. Verso

i 180°-85° rammolisce alquanto, fonde a 190° in un liquido giallognolo nel quale per successivo riscaldamento si svolgono bollicine di gas, mentre nel liquido si vanno formando dei cristallini che a poco a poco invadono tutta la massa. Il corpo solido così formato va a fondere sopra i 260°. Se il riscaldamento della massa si fa lentamente, la trasformazione della sostanza fusibile a 190° in quella fusibile a 260° si fa direttamente, senza il passaggio allo stato liquido.

Analisi:

1ª Sostanza gr. 0,2828. — CO² gr. 0,6222 — H²O gr. 0,2582.

2ª Sostanza gr. 0,2422. — Azoto cc. 32,8; T = 21,5; H = 753;

da cui:

	Trovato	Calcolato C ¹⁰ H ¹⁷ $\begin{smallmatrix} \diagup \text{NHOH} \\ \diagdown \text{NOH} \end{smallmatrix}$
C %	60	59,91
H	10,14	10,08
N	15,2	14,02

L'idrossilamminossima dà un cloritrato che si ottiene per azione dell'acido cloridrico secco sulla sua soluzione eterea. Così come si separa dall'etere, si presenta polverulento ed all'analisi dà per il cloro valori intermedi fra un mono ed un bicloridrato.

A differenza delle $\alpha \gamma$ idrossilamminossime, ad es. quella della santolina, che riscaldate all'ebullizione con gli acidi diluiti perdono facilmente il gruppo ossaminico e ricostituiscono il doppio legame, detta base nelle identiche condizioni rimane inalterata, però non resiste all'azione prolungata degli acidi più concentrati, ma non dà chetone.

Ha pure un singolare comportamento, perchè *non dà* la reazione colle aldeidi, che è caratteristica delle $\alpha \gamma$ idrossilamminossime e degli $\alpha \beta$ isomeri ottenuti e studiati dal Cusmano (difatti anche dopo un prolungato riscaldamento in soluzione alcoolica con la *p*-nitrobenzaldeide si riottiene inalterata) e con l'acido nitroso non dà nitrimina ne dà i suoi prodotti di decomposizione, sibbene si ossida e perdendo due atomi di idrogeno dà una *Diossima*.

Azione dell'acido nitroso. Diossima. — Gr. 1 di Idrossilamminossima (1 mol.); gr. 0.24 di acido solforico ($\frac{1}{2}$ mol.) diluito; nella soluzione, a temperatura ordinaria, si versa una soluzione di gr. 0.34 (1 mol) di nitrito sodico: si sviluppano vapori rossi e precipita una sostanza colorata debolmente in giallognolo, che lavata e seccata fonde decomponendosi a 250°.

Questa sostanza ha le composizione e la proprietà di una diossima. Cristallizza bene dall'alcool dove è abbastanza solubile a caldo, poco a freddo; i cristalli si presentano in prismetti bianchi, lucenti, che si decompongono a

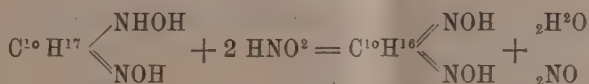
268°, fondendo prima in un liquido rossastro. È solubile più facilmente del composto idrossilamminico in alcool, etere, etere acetico. Ha proprietà acide e basiche; è solubile infatti negli alcali e negli acidi diluiti. Riduce il Fehling, dopo breve ebullizione con acido cloridrico.

Le acque madri acquose forniscono ancora della stessa sostanza, se concentrate, ed insieme tracce di una sostanza solubile nell'etere che dà la reaz. di Liebermann, ciò che non fa il prodotto principale. Analisi in canna chiusa mescolando la sostanza con ossido di rame (¹).

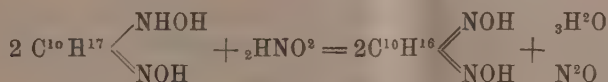
1ª Sostanza gr. 0.2512; CO² gr. 0.5613; H²O gr. 0.2177.

	Trovato	Calcolato per C¹⁰H¹⁶(NO)²
C	60,90	60,53
H	9,6	9,20

L'esperienza si è ripetuta raffreddando con ghiaccio; ed ancora in soluzione acetica, ma con identici risultati. Vale a dire che l'acido nitroso reagisce come ossidante, e sviluppando ossido di azoto (difatti il gas si colora solo venendo in contatto dell'aria) secondo l'equazione



e molto probabilmente anche protossido di azoto.



Dibenzoildiossima. — Con il cloruro di benzoile, seguendo il metodo Schotten-Baumann, il prodotto di ossidazione dà un composto di -benzoilico. Gr. 0,5 di prodotto, con gr. 0,7 di cloruro di benzoile e gr. 0,28 H²O, formano insieme una pasta che poi si scioglie in molto etere. La soluzione si tratta con carbonato sodico, quindi si distilla quasi a secco. Si separa un prodotto solido, cristallino, che si lava con etere di petrolio, poi si scioglie a caldo in alcool, dal quale cristallizza in ciuffi soffici, bianchi, fusibili a 150°-55°.

Determinazione di azoto.

Sost. gr. 0,1516 ; N cc. 9,7 ; H. 756 ; T. 21°.
da cui

$$\text{N trovato} = 7,13\% : \text{calcolato} = 6,89\%.$$

(¹) In canna aperta non dà buoni risultati.

Azione del calore sulla idrossilamminossima. Diossima Amminossima. — Riscaldando verso il punto di fusione l'idrossilamminossima, avviene una reazione molto interessante. Una parte si ossida e trasforma in Diossima, a spese dell'altra che si riduce e diventa Amminossima.

L'idrossilamminossima si riscalda lungamente (un'ora o più a seconda della quantità) tra 190°-200°.

La sostanza incomincia a fondere sviluppando bolle gassose, dopo fusa separa grossi cristalli, che precipitano a fondo stratificandosi con la massa fusa. Lasciando raffreddare verso 150°, tutto risolidifica, e disciogliendo la massa in alcool bollente, col raffreddamento, si separa una sostanza fusibile a 268° e che è una *Diossima identica a quella ottenuta mediante l'acido nitroso.*

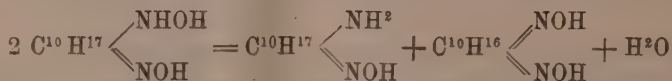
Le acque madri alcooliche, portate a secco ed estratte con etere, danno un residuo che è ancora Diossima, mentre dalla soluzione eterea cristallizza in prismi incolori la Amminossima. Questa fonde a 150°, riduce il Fehling, dopo riscaldata con acidi diluiti, nei quali è facilmente solubile.

Analisi:

Sostanza gr. 0,1866; CO² gr. 0,4461; H²O gr. 0,1982.

	Trovato	Calcolato	C ¹⁰ H ¹⁷ $\begin{smallmatrix} \diagup \text{NH}^2 \\ \diagdown \text{NOH} \end{smallmatrix}$
C %	65,20	64,76	
H	11,85	10,90	

La reazione che avviene durante il riscaldamento, sarebbe pertanto la seguente:



L'idrossilamminossima come vedesi è una sostanza facilmente ossidabile e riducibile. Si ossida anche mediante l'ossigeno dell'aria ed in vero una soluzione alcoolica, per lentissimo svaporamento all'aria, ha dato la diossima. Le deduzioni che si possono trarre dalle suddette esperienze, saranno oggetto di una prossima Nota.

Chimica. — *La A 1-5 diidrocuminaldeide. Il β fellandrene nell'essenza del Bupleurum fruticosum* ⁽¹⁾. Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

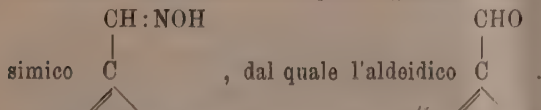
Dalla Nota precedente ⁽²⁾ risulta che il composto $C^{10}H^{14}O$, ottenuto dal nitroso-cloruro della essenza del *Bupleurum fruticosum*, è un'aldeide diidrocuminica.

Dall'aldeide cuminica si possono derivare molte aldeidi diidrocuminiche, a seconda della posizione dei doppi legami; ma la nostra aldeide si origina da un nitroso-cloruro primario, che deve necessariamente avere al posto del gruppo carbonilico il $-CH_2.NO$ e quindi da un nitroso-cloruro di questa



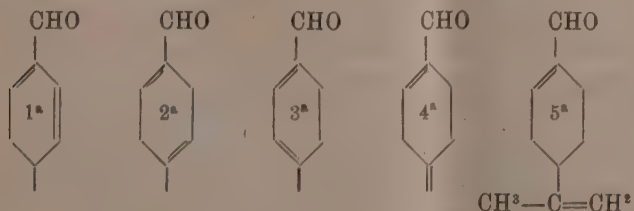
forma: $\begin{array}{c} | \\ C.Cl \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ (lasciando per ora impregiudicata la posizione del doppio

legame mancante). Da questo, per eliminazione di HCl e per trasposizione molecolare, ha origine un doppio legame in posizione A 1 ed un gruppo os-



È pertanto nota la posizione di uno dei doppi legami. nella nostra aldeide.

Vediamo quali aldeidi si possono avere, spostando l'altro doppio legame nelle altre varie posizioni, scartando le aldeidi con atomi di carbonio quaternario nei vertici dell'esagono senza le catene laterali:



Le formole A 1-4 : A 1-3 : A 1-(4-8) (2^a-3^a-4^a) si devono escludere, non contenendo C asimmetrici, perchè la nostra aldeide è otticamente attiva.

Rimangono pertanto le formole A 1-5 : A 1-(8-9) (1^a-5^a).

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.

(²) Questi Rendiconti, pag. 249.

Si conoscono le due aldeidi di dette formole. La prima appartiene alla diidrocuminaldeide ricavata dal Waldach per azione dei riducenti ($\text{Zn} + \text{acido acetico}$) sopra il nitro β -fellandrene, già ottenuto dal Pesci (Gazz. Chim. It., 1896, n. 16, pag. 225). Detta aldeide, per ossidazione con ipobromito, dà l'acido cuminico normale; con ossido di argento in soluzione neutra dà insieme con acido cuminico, anche acido diidrocuminico che fonde a 130° , identico a quello che il Baeyer otteneva per azione dell'acido solforico sull'acido nopinico, e che, ossidato a sua volta con ferricianuro potassico, dava l'acido cuminico normale. Detta aldeide dà un semicarbazone che fonde a $201^\circ\text{--}202^\circ$ e che ha la proprietà di ingiallire alla luce, ed un'ossima che fonde a $42^\circ\text{--}44^\circ$.

La formola Δ 1-(8-9) appartiene alla Perilla aldeide trovata dal Semmler nella Perilla arguta (*Ocimum crispum*); Ber. 45, pag. 52) ed ottenuta dal medesimo per ossidazione dell'alcool perillico, del Cinger grass (*Andropogon Schoenanthus*). Anche questa, per ossidazione con ossido di argento, dà un acido diidrocuminico, che fonde a $130^\circ\text{--}131^\circ$, otticamente attivo, ed un semicarbazone (p. f. $199^\circ\text{--}200^\circ$), un'ossima (p. f. 102°) ed un fenilidrazone (p. f. 107°). Si trova nella letteratura un'altra diidrocuminaldeide, che il Wallach ottenne dal nitrosocloruro del Terpeneolo (Ann., 345, pag. 133) di formola:

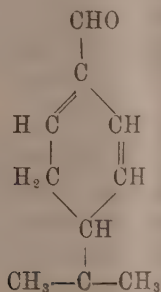
$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CHO} \end{array} \quad \text{o} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ || \\ \text{CH}_3 : \text{C} \cdot \text{CHO} \end{array}$$
 la quale rappresentava l'unica aldeide che sinora erasi ottenuta da un nitrosocloruro. Ma questa ha il gruppo aldeidico nell'isopropile, ed è evidentemente di un tipo diverso, chè non può in nessun modo dare luogo alla formazione di un acido cuminico normale.

Facciamo ora il confronto delle proprietà note delle tre aldeidi diidrocuminiche:

	P. rot.°	Nd	P. spec.°	Rif. Mol.	Ossima	Semicarbazone
Aldeide <i>Bupleurum</i> . .	destrogiro	1.5280	0.9825	46.99	$42\text{--}44^\circ$	$197\text{--}98^\circ$
Aldeide Wallach	?	?	?	?	$42\text{--}44^\circ$	$201\text{--}2^\circ$
Perilla aldeide	levogiro	1.5074	0.9617	46.40	102°	$199\text{--}200^\circ$

Risulta da questo specchietto che la nostra aldeide, mentre si differenzia nettamente dalla perilla aldeide per le proprietà fisiche, mostra invece notevole coincidenza, per i caratteri dei derivati che si conoscono, colla diidrocuminaldeide del Wallach, tanto che sin dal principio, attribuendo la leg-

gera differenza del punto di fusione del semicarbazone ad impurezze nel nostro composto ⁽¹⁾ si ritennero identiche. Nè il comportamento con ossido di argento le distingue, benchè la nostra sembri più ossidabile, chè nelle *identiche* condizioni in cui quella del Wallach dà l'acido idrocuminico, dalla nostra noi non abbiamo sinora potuto ottenere che il cuminico. Quindi, fra le due aldeidi non vi deve essere differenza di struttura. Alla nostra aldeide poi, per il fatto che essa è otticamente attiva, non possiamo, per ora, dare una formola *che sia diversa dalla* *Δ*1-5.



Ma su detta formola e sui rapporti coll'aldeide del Wallach, ritorneremo in breve, dopo aver preparato di quest'ultima aldeide i derivati ottenuti dalla nostra ed averli esaminati comparativamente nelle loro proprietà fisiche e chimiche.

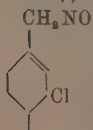
Formola del nitrocloruro e del terpene.

Stabilita così la formola dell'aldeide, veniamo a quella del terpene che la origina con un ragionamento molto semplice. Il nitrosocloruro avrà eviden-

temente la formola: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NO} \\ | \\ \text{CCl} \end{array}$; e da questo, per eliminazione del cloruro di nitrosile, si giunge ad un terpene con un doppio legame semiciclico ⁽²⁾.

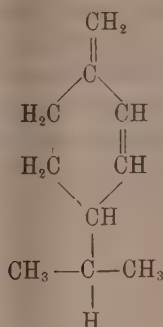
⁽¹⁾ La differenza dei punti di fusione dei semicarbazoni è invece da attribuirsi a rapidità di riscaldamento, poichè anche quello della nostra aldeide va a fondere sopra i 200° se si introduce nel bagno ad olio poco prima di fondere e si riscalda poi rapidamente.

⁽²⁾ Non si può prendere per il nitrosocloruro in considerazione l'altra formola



tenendo conto che i due doppi legami del terpene formano un sistema coniugato di doppi legami, perchè con detta formola deriverebbe la aldeide diidro-cuminica *Δ*1-8, inattiva.

Mettendo ora l'altro doppio legame in posizione 5, come trovasi nell'aldeide, arriviamo al terpene, la di cui formola sarebbe la seguente:



Questa è la formola che il Wallach attribuisce al β fellandrene, dimo-
dochè l'essenza del *Bupleurum fruticosum* conterrebbe questo terpene la cui
formola viene anche in tal modo confermata. Infatti, alcune proprietà delle
17 frazioni della nostra essenza, risultanti principalmente di terpene, si ag-
gi-
rano attorno a quelle del detto idrocarburo, e cioè:

	Densità	Indice di rifraz.
<i>Bupleurum</i> . Fraz. 1-17 . . . Media	0,85198	1,4723
β -fellandrene "	0,8520	1,4788

Varia invece per la nostra essenza il potere rotatorio, che in essa è
notevolmente più elevato, fatto che non si può attribuire al piccolo contenuto
in alcool ed etere, perchè debolmente destrogiri ed essendo contenuti nelle
varie frazioni pressochè nelle stesse quantità dovrebbero perciò influire egual-
mente:

β fellandrene (Wallach, *Terp. und Camp.*

pag. 501). + 18°,54

Bupleurum. Frazioni 1-17 Da + 19°,65 a + 53°,32

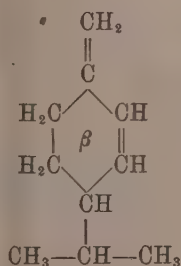
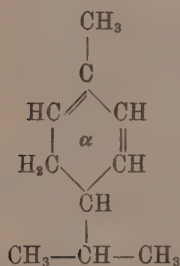
Il Fellandrene fu scoperto già dal 1842 dal Cahours (Ann., 211, 2,
305 e Ann. 41-75, 1845) nell'olio essenziale del finocchio amaro (*Foeniculum*
vulgare); e lo stesso ne ottenne per azione dell'ossido di azoto un corpo che
poi il Chiozza riconobbe per nitrosito. Questo fu studiato poi da Bunge, che
gli attribuì la formola $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{N}^2 \text{O}^3$.

Più tardi il Pesci, nello studio dell'olio essenziale del finocchio acqua-
tico, isolò un terpene $\text{C}^{10} \text{H}^{16}$, che egli studiò accuratamente e chiamò Fel-
landrene, dal nome della pianta (*Phellandrium aquaticum*). Egli ne fissò
pure le proprietà (1).

(1) Gazz. Ch. It., XIII, pag. 497; XVI, pag. 225.

Poi ne preparò il nitrosito, ne stabilì la vera formola e fece una completa serie di derivati di questo terpene (nitrofellandrene, fellandrenammina, ecc. (1)), rilevando pure che dal fellandrene destrogiro si giunge ad un composto levogiro. Wallach trovò poi il fellandrene nell'olio di elemi, e ritenne identici i tre fellandreni che si conoscevano fino allora per la comune proprietà di dare un nitrosito levogiro, quantunque si partisse da terpeni destrogiri.

Wallach e Gildmeister lo trovarono poi nell'olio etero dell' *Eucalyptus amygdalina*, Bertram e Walbaum nelle conifere, Power e Kleber nella *Myrcia acris*. Esiste inoltre nelle *Schinus molle*, nell' *Andropogon*, *Angelica*, *Cuscuma*, *Zenzero*, *Cannella*, ecc. Fu il Wallach che riconobbe l'esistenza di due forme di fellandrene chimicamente diverse: l' α -fellandrene o fellandrene normale; ed il β -fellandrene o pseudofellandrene.



Questi si trovano spesso associati in diverse proporzioni, generalmente però con una delle due forme in prevalenza sopra l'altra.

L' α -fellandrene esiste in due forme isomeriche, le quali differiscono per il potere rotatorio, essendo una di esse levogira ed una destrogira.

L' α -fellandrene levogiro fu trovato dal Wallach nell'olio dell' *Eucalyptus amygdalina* (Ann., 246, pag. 283; 282, pag. 536).

Esso bolle a 65° a 12 mm.; Ps 0,8465; Nd = 1,488. Il potere rotatorio va da — 25° a — 70°.

L' α -destro-fellandrene si trova nell'olio di Elemi, nel Finocchio amaro, nello *Schinus molle*: bolle a 61° a 11 mm. Ps = 0,844, Nd = 1,4833 a 19°. Potere rotatorio + 44,40 dal Ginger grass (Schimmel, 1904, I, 52).

Il β -fellandrene proviene dal Finocchio acquatico, dove lo trovò il Pesci, loc. cit. Si trova puro nell'olio dello *Schinus molle* ed in piccola quantità nell'olio di *Eucalyptus globulus*. Il Pesci gli assegnò le seguenti proprietà: P. eb. 171°-172°. Ps. 0,8558. Potere rotatorio + 17°,64 (secondo il Wallach + 13,54). Nd = 1,4788. Non è stato ancora trovato il β fellandrene levogiro.

Scaldato in tubo chiuso, a 140°-150°, si polimerizza, dando una massa vetrosa, amorfa, insolubile in alcool, ma solubile in etere, fondente a 86° (Pesci, loc. cit.).

Il β -fellandrene assorbe molto facilmente ossigeno dall'aria sotto l'azione della luce.

Il composto che lo caratterizza, per la facilità colla quale si può preparare, è il nitrosito, studiato dal Pesci. Il nitrosito dei due fellandreni è stato dal Wallach diviso in due parti, α e β , approfittando della loro diversa solubilità nell'acetone. Le due parti differiscono per il potere rotatorio e per il punto di fusione. Per l' α -fellandrene, egli dà le seguenti proprietà:

α nitrosito.

Levofellandrene (Eucaliptolo)	Potere rotatorio	+ 135-93 . . . + 142.6
Destrofellandrene	" "	— 138.4

Punto di fusione 112°-113°

β -nitrosito.

Levofellandrene	" "	— 40.81
Destrofellandrene	" "	+ 45.4

Punto di fusione 105° (Ann. 336, pag. 15).

Le proprietà dei nitrositi del β -fellandrene (destrogiro), ottenuto dal *Phellandrium*, sono:

α -nitrosito	Potere rotatorio	— 159,3	P. fus.	102°
β -nitrosito	" "	inattivo	" "	97°-98°

Il miscuglio dei due, fonde a 98°.

A togliere il dubbio che nella essenza del *B. F.* oltre al β -fellandrene si contenesse pure un altro terpene che non desse il nitroso cloruro, tra cui era più probabile l' α -fellandrene, abbiamo fatto, col metodo indicato e descritto dal Pesci, colle varianti suggerite dal Wallach, il nitrosito della nostra essenza, composto che è caratteristico, come abbiamo visto, per i due fellandreni.

Gr. 100 di essenza, di un miscuglio a parti uguali della prima e seconda frazione, si sciolsero in 550 cmc. di ligroina, e stratificatili in un sottile vaso di vetro molto bene raffreddato, con una soluzione di 37 gr. di acido solforico, sciolti in 150 cmc. di acqua. Nel fondo del vaso, il cui contenuto è mantenuto in leggera agitazione, si fanno arrivare molto lentamente gr. 230 di una soluzione di 44° di nitrito di sodio. L'operazione dura circa un'ora ed un quarto. Il precipitato è raccolto e purificato col metodo descritto dal Wallach. Prima di ricristallizzarlo, esso pesa, ancor umido, circa gr. 50. Quando è purificato con etere ed alcool metilico, seccato, pesa circa 32 grammi.

Questo si ricristallizza dall'acetone, raccogliendolo frazionatamente.

Si procede poi ad un'ulteriore purificazione per precipitazione dal cloroformio, per mezzo dell'alcool metilico.

L'azione dell'acido nitroso si fa in modo perfettamente identico per le frazioni estreme, che differiscono molto per il potere rotatorio; se ne hanno però le stesse rese.

L'esame comparativo dei nitrositi integrali, purificati, delle due frazioni estreme, dà i seguenti risultati:

		Concentrazione	Deviazione	Potere rotatorio
Frazione 1 ^a e 2 ^a .	Greggio	15,12	— 31°,156	— 118°,7
	Purificato	7,477	— 24°,766	— 165°,6
" 17 ^a . .	Greggio	12,99	— 30°,118	— 115°,90
	Purificato	8,152	— 26°,965	— 165°,32

I punti di fusione sono identici, e sono: greggio, 96°; purificato, 97°-98°.

I due nitrositi sono quindi identici. Il potere rotatorio da noi ottenuto è intermedio fra quello del Wallach e quello del Pesci. *Ad ogni modo esclude la presenza di un nitrosito derivante da un α -fellandrene*, nel qual caso il potere rotatorio dovrebbe essere molto minore.

Sul potere rotatorio di questi derivati, è nostra intenzione ritornare in seguito.

Riassumendo, nella essenza del *B. F.* si contiene, oltre ad un alcool ed un etere, il β -fellandrene, il di cui potere rotatorio è però maggiore di quello del suddetto terpene proveniente da altre essenze. Esso dà un *nitrocloruro*, che ha, come il suo nitrosito, potere rotatorio opposto al suo e che si decompone dando aldeide *A-1-5-diidroocuminica*.

Lo studio dei suoi derivati sarà continuato.

Chimica. — *L'analisi termica nei sistemi quaternari* ⁽¹⁾.

Nota II di N. PARRAVANO e G. SIROVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Continuando la discussione intrapresa ⁽²⁾ indichiamo in questa seconda Nota il modo con cui può arriversi a stabilire il diagramma di un sistema quaternario a mezzo di sezioni del tetraedro passanti per un vertice e parallele ad un lato.

Sia per es. la sezione ARS (fig. 1) fatta con un piano passante per A e parallelo allo spigolo BC. In essa si notano le curve singolari *rm*, *qm*, *pm*

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(²) Vedi questi Rendiconti, [5], 20, 2° sem., 206 (1911).

di intersezione con le superficie di separazione secondaria ⁽¹⁾, le curve mP , qP , sP , e mQ , uQ , vQ di intersezione con i coni che hanno per direttrici le curve di separazione terziaria e per vertici i vertici C e B .

Il miscuglio m non presenta nè separazione primaria, nè secondaria, ed i miscugli P e Q passano direttamente dalla separazione primaria alla quaternaria.

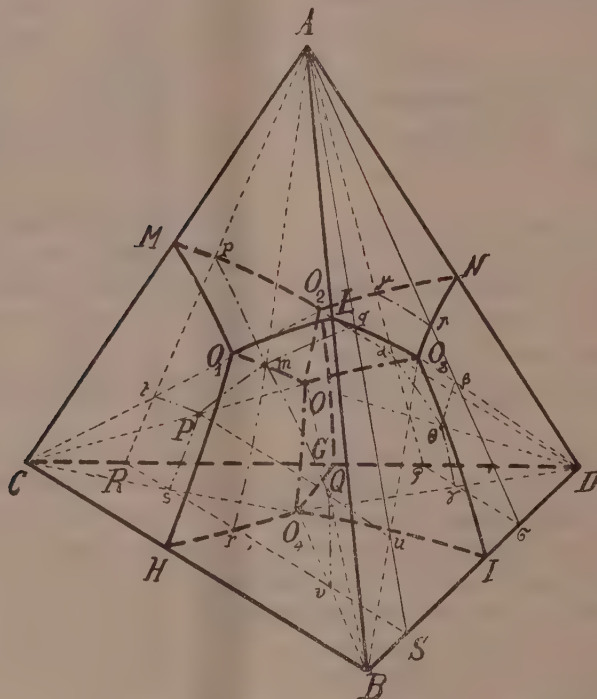


FIG. 1.

Il solido di cristallizzazione della sezione ARS ha l'aspetto della fig. 2.

La superficie $A_1 p'_2 m'_3 q'_2$ è la superficie di cristallizzazione primaria di A , la superficie $R_1 r'_2 m'_3 p'_2$ è quella di C , e la superficie $S_1 q'_2 m'_3 r'_2$ è quella di B . Nella sezione ARS non si ha perciò cristallizzazione primaria di D . Le curve $p'_2 m'_3$, $r'_2 m'_3$, $q'_2 m'_3$, intersezioni delle superficie di cristallizzazione primaria, hanno per proiezione sul piano delle concentrazioni le curve se-

⁽¹⁾ Facciamo notare che, nella discussione che stiamo svolgendo, per superficie di separazione secondaria e per curve di separazione terziaria s'intendono le superficie e le curve su cui sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando rispettivamente due o tre solidi. Le superficie di cristallizzazione invece indicano le temperature a cui i diversi miscugli incominciano a dare la separazione in questione.

gnate con le stesse lettere senza indici, le quali corrispondono alle curve segnate con le stesse lettere senza apici nella fig. 1.

Dopo la cristallizzazione primaria di A si può avere cristallizzazione secondaria di AC e di AB. Presentano la prima i miscugli contenuti in $A'p'm'$, la seconda quelli del campo $A'q'm'$. Le superficie relative di cristallizza-

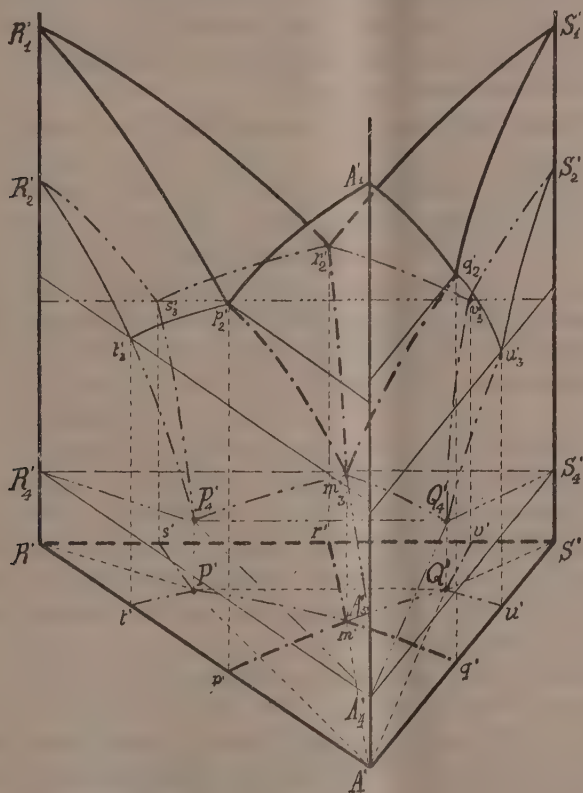


FIG. 2.

zione secondaria sono superficie elicoidali, di cui le generatrici scendono rispettivamente dalle orizzontali per p'_2 e per q'_2 alla retta $m'_3 A'_3$ mantenendosi appoggiate alle curve $p'_2 m'_3$ e $q'_2 m'_3$ da una parte ed alla verticale per A' dall'altra.

Dopo la separazione primaria di C si può avere separazione secondaria di CD, di CA e di CB. Presentano separazione secondaria di CD i miscugli compresi in $R't'P's'$, di CA i miscugli del campo $t'P'm'p'$, di CB i miscugli del campo $s'P'm'r'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono le superficie $R'_2 t'_3 P'_4 s'_3$, $t'_3 P'_4 m'_3 p'_2$, $s'_3 P'_4 m'_3 r'_2$. Queste tre superficie si incontrano

lungo le curve $l'_3P'_4$, $s'_3P'_4$, $m'_3P'_4$ le quali hanno per proiezioni nel piano delle concentrazioni le curve indicate con le stesse lettere senza indici.

Dopo la separazione primaria di B si può avere separazione secondaria di BD, di BA e di BC. Presentano separazione di BD i miscugli del campo $S'u'Q'v'$, di BA i miscugli del campo $u'Q'm'q'$, e di BC i miscugli del campo $v'Q'm'r'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono $S'_2u'_3Q'_4v'_3$, $u'_3Q'_4m'_3q'_2$, $v'_3Q'_4m'_3r'_2$, le quali si incontrano lungo le curve $u'_3Q'_4$, $v'_3Q'_4$, $m'_3Q'_4$, che, al solito, hanno per proiezione sul triangolo delle concentrazioni le curve segnate con le stesse lettere senza indici.

Separazione secondaria di AD, come si vede, non si incontra nella sezione ABS.

Rispetto alla cristallizzazione terziaria il triangolo base si divide nei campi $R'P'Q'S'$, $R'P'A'$, $P'Q'A'$, $S'Q'A'$: in questi si hanno rispettivamente le separazioni terziarie di CBD, ACD, ACB, ABD, cioè tutte le cristallizzazioni terziarie possibili nel sistema quaternario ABCD.

Nel campo $R'P'Q'S'$ la separazione terziaria di CBD può aversi dopo la secondaria di CD, di CB o di BD a seconda che il miscuglio è compreso rispettivamente dentro $R'P's'$, $s'P'Q'v'$, $v'Q'S'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria rigata: al primo corrisponde una superficie elicoidale con generatrici discendenti dalla orizzontale per s'_3 alla retta $P'_4R'_4$ poggiate alla curva $s'_3P'_4$ ed alla verticale per R' ; al secondo una superficie cilindrica con le generatrici aventi la direzione $R'S'$ e discendenti dalla orizzontale per s'_3 e v'_3 alla retta $P'_4Q'_4$ poggiandosi sulle curve $s'_3P'_4$ e $v'_3Q'_4$; al terzo una superficie elicoidale con le generatrici che discendono dalla orizzontale per v'_3 alla retta $S'_4Q'_4$ poggiate sulla curva $v'_3Q'_4$ e sulla verticale per S' .

Nel campo $R'P'A'$ la separazione terziaria di ACD si può avere dopo la secondaria di CD o di AC a seconda che il miscuglio è compreso nel campo $R'P't'$ o nel campo $t'P'A'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie elicoidale di cristallizzazione terziaria con le generatrici che, partendo dalla orizzontale per l'_3 , discendono rispettivamente alle rette $R'_4P'_4$ e $A'_4P'_4$ poggiandosi da una parte alla curva $l'_3P'_4$ e dall'altra l'una alla verticale per R' e l'altra alla verticale per A' .

Nel campo $P'Q'A'$ la separazione terziaria di ABC può aversi dopo la secondaria di CB, di AC o di AB a seconda che il miscuglio si trova rispettivamente in $P'Q'm'$, $P'A'm'$, $Q'A'm'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria rigata: al primo corrisponde una superficie cilindrica con generatrici orizzontali aventi la direzione $R'S'$, poggiate sulle curve $m'_3P'_4$ ed $m'_3Q'_4$ e discendenti da m'_3 a $P'_4Q'_4$; agli altri due campi corrispondono due superficie elicoidali di cui le generatrici discendono dalla retta $A'_3m'_3$ alle rette $A'_4P'_4$ e $A'_4Q'_4$ poggiandosi sulla verticale per A' e rispettivamente sulle curve $m'_3P'_4$ ed $m'_3Q'_4$.

Infine nel campo $S'Q'A'$ la separazione terziaria di ABD può aver luogo dopo la secondaria di BD o di BA a seconda che il miscuglio si trova in $S'Q'u'$ o in $u'Q'A'$. A ciascuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria elicoidale di cui le generatrici discendono dalla orizzontale per u'_3 alle rette $S'_4Q'_4$ ed $A'_4Q'_4$ poggiate alla curva $u'_3Q'_4$ da una parte e dall'altra rispettivamente alle verticali per S' ed A' .

La superficie di cristallizzazione quaternaria è, al solito, un piano che in questo caso passa per P'_4 e Q'_4 e contiene le rette $R'_4P'_4$, $P'_4Q'_4$, $Q'_4S'_4$, $P'_4A'_4$, $Q'_4A'_4$.

Il diagramma dei tempi di arresto della temperatura in corrispondenza dell'eutettico quaternario ha la forma di un tronco di piramide ottenuto a mezzo di un piano tirato per il vertice A' della base e parallelo allo spigolo $R'S'$: la intersezione di questo piano con la faccia della piramide passante per $R'S'$ passa per le verticali per P' e Q' .

Le proprietà delle superficie di cristallizzazione sopra indicate si possono sfruttare per descrivere, nella maniera già esposta in precedenza, le curve singolari del piano delle concentrazioni, mentre il diagramma dei tempi di arresto permette di determinare i punti P' e Q' e quindi anche θ , l'eutettico quaternario.

Non descriviamo, per brevità, le variazioni che si verificano nelle superficie di cristallizzazione con lo spostarsi del piano ARS dallo spigolo BC verso il vertice D. Solo vediamo quale è la forma che il solido di cristallizzazione assume quando il piano sezione prende la posizione $A\rho\sigma$ (fig. 1), quando cioè taglia una sola superficie di separazione secondaria.

Nel piano sezione si incontrano allora le curve: $\mu\pi$ di intersezione con la sola superficie di separazione secondaria intersecata, $\alpha\theta$, $\beta\theta$, $\gamma\theta$ di intersezione con le superficie coniche aventi per vertice D e per direttrici O_2O , O_3O , O_4O .

Il solido di cristallizzazione prende l'aspetto della fig. 3. In questo caso si ha solo cristallizzazione primaria di A e di D, e le relative superficie sono $A'_1\mu'_2\pi'_2$ e $\varrho'_1\sigma'_1\pi'_2\mu'_3$: mancano le separazioni primarie di C e di B.

Dopo la separazione primaria di A si ha sempre separazione secondaria di AD: la relativa superficie di cristallizzazione secondaria ha le generatrici che si abbassano dalla orizzontale per μ'_2 fino alla orizzontale per π'_2 poggiandosi alla curva $\mu'_2\pi'_2$ ed alla verticale per A'_1 .

Dopo la separazione primaria di D si può invece avere separazione secondaria di DA, di DC e di DB. Presentano la prima i miscugli del campo $\mu'\pi'\beta'\theta'\alpha$, la seconda i miscugli del campo $\alpha'\theta'\gamma'\varrho'$, la terza i miscugli del campo $\gamma'\theta'\beta'\sigma'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono $\mu'_2\pi'_2\beta'_3\theta'_4\alpha'_3$, $\varrho'_2\alpha'_3\theta'_4\gamma'_3$, $\sigma'_2\gamma'_3\theta'_4\beta'_3$. Mancano perciò le separazioni secondarie di AC, di AB e di CB.

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo delle concentrazioni si può considerare diviso nei campi $A'\theta'q'$, $q'\theta'\sigma'$, $\sigma'\theta'A'$: i miscugli in essi compresi presentano rispettivamente separazione terziaria di ACD, CDB, ABD. Manca la separazione terziaria di ABC.

In $A'\theta'q'$ la separazione terziaria di ACD può aver luogo dopo la secondaria di AD o di CD a seconda che i miscugli sono contenuti nel campo

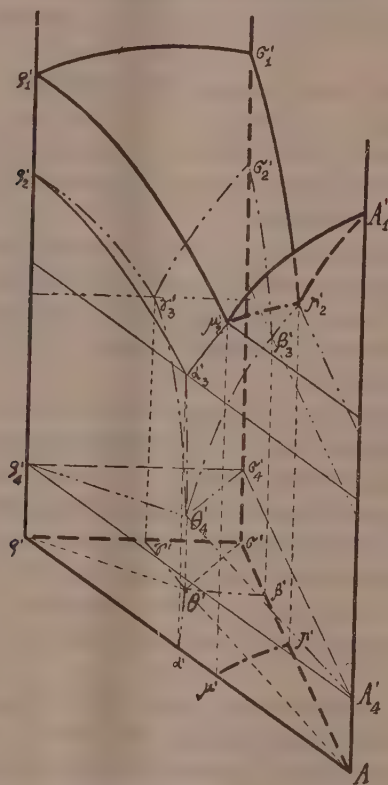


FIG. 3.

$A'\theta'\alpha'$ o nell'altro $\alpha'\theta'q'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie elicoidale da cui le generatrici si abbassano dalla orizzontale per α'_3 rispettivamente alle rette $A'_4\theta'_4$ e $q'_4\theta'_4$ poggiandosi alla curva $\alpha'_3\theta'_4$ e alle verticali per A' e q' .

In $q'\theta'\sigma'$ la separazione terziaria di CDB può aversi dopo la secondaria di CD o BD a seconda che il miscuglio appartiene al campo $q'\theta'\gamma'$ oppure $\gamma'\theta'\sigma'$. Le relative superficie di separazione hanno le generatrici che partono dalla orizzontale per γ'_3 e si abbassano alle rette $q'_4\theta'_4$ e $\sigma'_4\theta'_4$ poggiandosi

da una parte alla curva $\gamma'_3\theta'_4$ e dall'altra rispettivamente alle verticali per ϱ' e per σ' .

Infine in $\sigma'\theta'A'$ la separazione terziaria di ABD si può avere dopo la secondaria di DB o di DA a seconda che il miscuglio si trova nel campo $\sigma'\theta'\beta'$ o nell'altro $\beta'\theta'A'$. Le relative superficie di separazione hanno le generatrici che, partendo dall'orizzontale per β'_3 , si abbassano a $\sigma'_4\theta'_4$ e $A'_4\theta'_4$ poggiandosi da una parte alla curva $\beta'_3\theta'_4$ e dall'altra alle verticali per σ' e A' .

La superficie di cristallizzazione quaternaria è, al solito, un piano che passa per Q'_4 e contiene le rette $A'_4\theta'_4$, $\varrho'_4\theta'_4$, $\sigma'_4\theta'_4$.

Il diagramma dei tempi di fermata eutettica è una piramide col vertice sulla verticale per θ' .

Le linee singolari della sezione $A\rho\sigma$ si possono ora determinare tenendo presenti le proprietà delle superficie di cristallizzazione finora discusse.

Stabiliti i solidi di cristallizzazione di due sezioni come ARS e $A\rho\sigma$ si possono conoscere: il punto O, le curve O_2O , O_3O , O_4O , il numero di isoterme che si vuole sulle superficie GO_2OO_4 , IO_3OO_4 e quindi anche queste superficie, il tutto operando allo stesso modo che si è indicato parlando delle sezioni fatte con piani passanti per gli spigoli del tetraedro.

La sezione ARS concorre anche a far conoscere le superficie di separazione secondaria MO_1OO_2 , HO_1OO_4 , LO_1OO_3 , perchè essa individua le curve pm , rm , qm che giacciono su queste superficie, e la sezione $A\rho\sigma$ l'altra superficie NO_2OO_3 , perchè individua la curva $\mu\pi$ giacente su questa superficie.

Si vede quindi che anche a mezzo di sezioni fatte con piani passanti per un vertice e parallele ad uno spigolo del tetraedro è possibile arrivare a conoscere il sistema quaternario. Anzi con queste sezioni si giunge allo scopo più speditamente che non con le sezioni descritte nella I Nota, perchè con due sezioni come ARS e $A\rho\sigma$ si possono determinare — teoricamente almeno — due superficie di separazione secondaria, mentre con due sezioni fatte con piani passanti per uno stesso spigolo veniva a determinarsi una sola di queste superficie.

Vedremo in seguito come si può arrivare a stabilire il diagramma del sistema quaternario operando con sezioni parallele alle faccie del tetraedro.

Chimica. — *Nuovi studi sui gas dei soffioni boraciferi di Larderello* ⁽¹⁾. Nota di C. PORLEZZA e G. NORZI, presentata dal Socio R. NASINI.

In una Nota precedente ⁽²⁾ abbiamo già avuto occasione di esporre alcune ricerche da noi eseguite, in rapporto all'emanazione radioattiva, sul gas di Larderello; in tale Nota abbiamo altresì accennato ai lavori anteriori eseguiti dai professori Nasini, Anderlini, Levi, Salvadori su tale interessante gas. Di questi ultimi va specialmente citata, per quanto riguarda le ricerche attuali da noi intraprese, la prima Memoria sulle emanazioni terrestri italiane ⁽³⁾, nella quale del gas in discorso venne fatto uno studio analitico e spettroscopico, che, dati i mezzi d'indagine allora a disposizione, è assai completo. Però non era ancora stato trovato il metodo di Dewar per la separazione dei gas nobili, nè, per allora, poterono detti autori eseguire studi con apparecchi a grande dispersione; dati i risultati a cui i citati autori erano giunti e che avremo occasione di rammentare nel corso di questa Nota, per consiglio del prof. Nasini intraprendemmo un nuovo studio di detto gas usando i metodi di ricerca più esatti, oggi conosciuti.

Rammentiamo che tale gas contiene, tra anidride carbonica ed idrogeno solforato, circa il 94 % di gas assorbibili dalla potassa; e che, quindi, anche quantità relativamente grandi di gas portate in laboratorio, forniscono una quantità di residuo abbastanza piccola. Abbiamo quindi operato l'assorbimento di essi gas sul posto, facendo passare il gas attraverso grandi colonne contenenti soluzione concentrata di potassa e raccogliendolo in un grande gassometro; naturalmente, siccome il gas esce misto a vapore, tra la presa di questo e le colonne si è interposto un serpentino per la condensazione del vapore ed un separatore per lo scarico dell'acqua prodotta. Si riuscì in questo modo a portare in laboratorio più di 200 litri di gas contenenti meno dell'1 % di anidride carbonica; il gas era chiuso in damigiane il cui riempimento venne effettuato per spostamento d'acqua.

Da analisi preliminari e da successive più esatte da noi eseguite, risulta che il gas non è gran che differente, per composizione, da quello esaminato

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XX, I sem., pag. 932 (1911).

⁽³⁾ R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori, Gazz. Chim. It., vol. XXVIII, I, pag. 100.

dagli autori citati; uniamo qui sotto i numeri da noi trovati e, per confronto, quelli riportati nella Memoria menzionata:

	Nasini, Anderlini e Salvadori	Porlezza e Norzi
Anidride carbonica	92,0	92,2
Idrogeno solforato	2,0	2,0
Metano	1,9	1,78
Idrogeno	2,4	2,45
Ossigeno	0,2	0,18
Residuo	1,5	1,39
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Ottenimento dei gas rari. — L'eliminazione dell'idrogeno e del metano venne operata nel solito modo, cioè facendo passare ripetutamente il residuo di gas inerti su ossido di rame rovente. Quanto all'eliminazione dell'azoto, avendo dovuto più volte preparare il residuo di gas nobili, si seguirono diversi metodi: prima il metodo comune col magnesio o col miscuglio Maquenne ($Mg + CaO$); poi il metodo descritto da F. Henrich⁽¹⁾, consistente nel far scintillare il gas con ossigeno facendo formare l'arco ad azoto: una circolazione di potassa assorbe l'ipoazotide formantesi man mano. Benchè questo metodo sia abbastanza rapido, pure non ci è riuscito ottenere con esso buonissimi risultati, causa la mancanza di corrente alternata⁽²⁾; abbiamo quindi trovato preferibile l'assorbimento con tornitura di calcio metallico, metodo già usato da Henrich stesso e da Guntz e Bastett⁽³⁾ per preparare l'argo.

La purificazione finale, allo scopo di togliere le ultime tracce d'azoto rimaste, venne eseguita servendosi di uno dei metodi anzidetti, ma operando a piccola pressione ed estraendo man mano il gas con una pompa a mercurio. In queste condizioni era possibile accertarsi che si estraeva gas senza azoto; bastava mettere (come si è fatto) un tubo di Geissler fra il tubo contenente il calcio e la pompa, ed osservare collo spettroscopio, per accertarsi se il gas che si estraeva era puro o no; ad ogni modo, dopo il Geissler era saldato un robinetto a pozzetto di mercurio, in modo da poter isolare l'apparecchio ove il gas non si fosse manifestato convenientemente puro.

Analisi spettroscopica dei gas rari. — Questa parte delle ricerche venne eseguita basandosi sul noto metodo di Dewar, e per prima cosa si operò il frazionamento dei gas nobili, separando la parte assorbita dal carbone alla temperatura dell'aria liquida da quella che rimaneva libera: a tale scopo si fece passare il residuo ottenuto dopo eliminazione dell'azoto,

(¹) Zeit. f. Elektroch., vol. 15, pag. 749 (1909).

(²) Noi abbiamo usato un interruttore Wehnelt.

(³) Bull. soc. chim. [3] 35, 404 (1909).

attraverso serbatoi contenenti carbone di noce di cocco e immersi nell'aria liquida; naturalmente, il carbone veniva prima fortemente scaldato nel vuoto, al fine di eliminare i gas occlusi.

Dopo questo trattamento la parte che rimaneva libera veniva estratta e raccolta in una buretta: la frazione che rimaneva occlusa veniva poi di nuovo liberata riscaldando il carbone, la si estraeva e si raccoglieva a parte.

Col gas di queste due frazioni vennero preparati diversi Geissler, e gli spettri da questi forniti furono studiati sia allo spettroscopio, sia con spettrografo a prismi e a reticolo.

Dalle numerose osservazioni e fotografie eseguite risultò che la parte più leggera (non assorbita dal carbone) è costituita da elio puro senza traccia di neo o di altri gas; la parte più pesante invece (assorbita dal carbone) si dimostrò costituita da argo, anche usando la scarica con condensatori.

Per quanto dunque si riferisce alla presenza dell'argo e dell'elio nel gas in esame, restano confermate le ricerche di Nasini, Anderlini e Salvadori, esposte nel già citato lavoro. A questo proposito dobbiamo osservare che le righe $\lambda = 534, 533, 532$ rimarcate dai predetti autori ⁽¹⁾, non compaiono sulle nostre lastre, benchè alla loro identificazione si siano specialmente rivolte le nostre ricerche; forse esse appartengono al secondo spettro dell'idrogeno, il primo spettro del quale era fornito dai tubi di Geissler sottoposti all'osservazione; forse ancora tali linee, essendo assai deboli, sfuggono allo studio fatto con grandi dispersioni. Quanto alla presenza di altri gas rari, possiamo dire che non abbiamo avuto alcun indizio della presenza di neo; per ciò che concerne il cripto e lo xeno noi abbiamo sottoposto il residuo di gas pesanti (assorbiti dal carbone alla temperatura dell'aria liquida) al trattamento con carbone a -75° (CO_2 solida ed etere) ed abbiamo esaminato spettroscopicamente il gas assorbito con questo mezzo; tale esame non ci ha rivelato nulla di nuovo oltre l'argo. Poichè però secondo i lavori di Ch. Moureu il cripto e lo xeno si devono ritenere presenti in tutte le emanazioni terrestri, ci proponiamo di ritornare in seguito su questo punto usando il metodo di Moureu, cioè facendo operare l'assorbimento dal carbone a -23° (cloruro di metile bollente).

Determinazione del contenuto in elio. — Dalla Memoria più volte citata risulta come l'elio sia contenuto, rispetto all'argo, nella proporzione del 33 %. Siccome però tale dato è riferito unicamente alla visibilità della $D_3 = 5875$ dell'elio nel miscuglio (come abbiamo notato, non esisteva allora il metodo di Dewar) secondo i dati di Collie e Ramsay ⁽²⁾, abbiamo

⁽¹⁾ Tali righe erano infatti collegate ad una eventuale presenza del coronio ($\lambda = 5303,26$) nel gas in istudio.

⁽²⁾ Proc. Roy. Soc., 59, pp. 257-270 (1896).

creduto opportuno eseguire una determinazione più esatta; a tale scopo siamo partiti dal miscuglio di argo (completamente purificato nel modo detto) e lo abbiamo sottoposto al trattamento con carbone e aria liquida estraendo e raccogliendo il gas non assorbito; anche qui un tubo di Geissler interposto tra l'apparecchio e la pompa permetteva di riscontrare la purezza dell'elio estratto. Ridotte le letture a 0°, 760 mm. e allo stato secco, si è avuto che 15 cm.³ di miscuglio hanno fornito 5,8 cm. di elio, da cui risulta che detto miscuglio conteneva il 39 % circa di elio. Sebbene questo numero discordi alquanto da quello sopra riportato, dobbiamo ricordare che nel lavoro citato viene asserito che l'elio si trova nella proporzione del 33 % almeno.

Il residuo di azoto, argo ed elio viene ad avere, con questo dato, la seguente composizione:

	Nasini, Anderlini, Salvadori	Porlezza e Norzi
Azoto	97,00	97,10
Argo	2,01	1,77
Elio	0,99	1,13
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

E l'analisi completa del gas viene quindi ad essere rappresentata dai numeri seguenti:

Anidride carbonica	92,2000
Idrogeno solforato	2,0000
Metano	1,7800
Idrogeno	2,4500
Ossigeno	0,1800
Azoto	1,3500
Argo	0,0245
Elio	<u>0,0155</u>
	100,0000

Contenuto in emanazione radioattiva. — La determinazione di questa grandezza fu eseguita in modo analogo a quella già da noi esposta in una Nota precedente ⁽¹⁾ riguardante il tufo radioattivo di Fiuggi. Per le presenti ricerche fu però usato un elettroscopio diverso da quello allora adoperato: e però abbiamo dovuto campionare anche questo. Esporremo brevemente i dati che ci hanno servito a ciò, riferendoci, per quanto riguarda il dettaglio dei calcoli, a quel nostro lavoro. Per la campionatura del nuovo elettroscopio, munito di campana da 9300 cm.³, si usarono gr. 0,0235 di peceblenda al 55 % di uranio metallico; la soluzione in acido nitrico di essa, lasciata

(¹) Questi Rendiconti, vol. XX, I sem., pag. 935 (1911).

a sè per due giorni, ha dato (usando il procedimento di Strutt, già menzionato nella Nota citata) all'elettroscopio una dispersione di 430 volt-ora (detratta la dispersione normale); e siccome in questo tempo la frazione di emanazione prodotta ammonta a circa il 28 % di quella con cui la quantità di radio presente nella pecblenda pesata sarebbe stata in equilibrio radioattivo, risulta che, se detta soluzione fosse stata lasciata a sè per un tempo infinito, avrebbe dato all'elettroscopio una caduta di 1535.5 volt-ora.

D'altra parte, la quantità di radio collegata ai 0.0235 di pecblenda è (assumendo ancora che a 1 gr. di uranio nella pecblenda siano uniti 7.4×10^{-7} gr. di radio) 9.546×10^{-9} gr.; e siccome, secondo i dati di Rutherford (¹), 1 gr. di radio sta in equilibrio radioattivo con 0.6 mm.³ di emanazione, risulta che $0.6 \times 9.546 \times 10^{-9} = 5.7276 \times 10^{-9}$ mm.³ sarà la quantità di emanazione che dà nel nostro apparecchio la caduta di 1535.5 volt-ora. Allora, ricordando che nello stesso apparecchio il gas naturale dava una dispersione di 12000 volt-ora, ne viene che

$$\frac{12000 \times 5.7276 \times 10^{-9}}{1535.5} = 44.76 \times 10^{-9} \text{ mm.}^3$$

rappresenta la quantità di emanazione contenuta nei 9300 cm.³ (quant'è la capacità della campana dell'elettroscopio) di gas esaminati; in un metro cubo di gas, tale quantità ammonta quindi a

$$44.76 \times 10^{-9} \times \frac{1000}{9.3} = 4.813 \times 10^{-7} \text{ mm.}^3 \text{ circa,}$$

che, ammesso il dato di Rutherford, starebbe in equilibrio radioattivo con $\frac{4.813 \times 10^{-6}}{0.6} = 8.02 \times 10^{-6}$ gr. di radio.

A questo punto dobbiamo osservare che in una loro Nota i professori Nasini, Anderlini e Levi (²) trovano che la quantità di emanazione suddetta ammonta a 1.5×10^{-5} per m.³ di gas; tale numero viene da essi dedotto per confronto colla radioattività di gas, e colla emanazione sviluppata da soluzioni di bromuro di radio puro.

La differenza, abbastanza grande, risiede però principalmente nel fatto che detti autori adottano il dato di Ramsay e Soddy (³), secondo il quale la quantità di emanazione prodotta da 1 gr. di radio è di 3×10^{-6} mm.³ per secondo, mentre in oggi viene accettato il valore di Rutherford (⁴) che fissa in 1.28×10^{-6} mm.³ per secondo l'ammontare della stessa quantità.

In altra Nota esporremo le deduzioni che si possono trarre dai numeri più sopra riportati ed in ispecie dal rapporto del contenuto in emanazione e di quello in elio del gas in istudio.

(¹) P. Curie, *Traité de Radioactivité*, Paris 1910, vol. II, pag. 165.

(²) Questi Rendiconti, vol. XIV, 2° sem., pag. 70 (1905).

(³) Proc. Roy. Soc., vol. 73, pag. 346 (1904).

(⁴) Phil. May. XVI, 311 (1908).

Citologia. — *Sopra uno speciale corpo cellulare trovato in due orchidee* ⁽¹⁾. Nota del dott. IOANNES POLITIS di Atene, presentata dal Socio G. BRIOSI.

In due specie di orchidee, la *Coelogyne Cristata* Lindl. e la *Eria stellata* Lindl. rilevai un fatto che forma oggetto del presente studio.

Coelogyne Cristata Lindl.

Nelle foglie perigoniali, e nel ginostemio di questa specie, si nota in ogni cellula del tessuto epidermico, e di quello immediatamente sottostante ad esso, un protoplasma granuloso, in cui trovansi immersi un nucleo sferico assai voluminoso, degli abbondanti leucoplasti rotondi od ovali, generalmente attivi (con inclusi amilacei) situati preferibilmente attorno al nucleo, e finalmente un corpo il quale, per la costituzione chimica, si allontana da quelli fin'ora riscontrati entro la cellula vegetale.

Tale corpo si distingue per le sue proprietà fisiche ed anzitutto per la speciale e caratteristica rifrangenza di cui è dotato. Nelle cellule vive è sferico, incolore, di aspetto omogeneo e di dimensioni considerevoli, tanto che a completo sviluppo può raggiungere dimensioni di poco inferiori a quelle del nucleo. Trovasi entro il citoplasma, ora nel mezzo della cellula, ora presso la parete, senza alcun rapporto nè col nucleo nè coi leucoplasti. Ve ne è uno per cellula, raramente anche due o più. Tali corpi trovansi anche nell'epidermide dell'asse florale.

ESAME MICROCHIMICO. — Le ricerche furono fatte su materiale fresco. I sottili lembi di tessuto epidermico venivano immersi nei differenti reattivi e poi esaminati al microscopio.

Il corpo presenta le seguenti reazioni:

* Nell'alcool assoluto, nell'etere, nel cloroformio, dopo pochi minuti di immersione si scioglie.

Nell'acqua, a temperatura ordinaria, si vacuolizza lentamente ma non scompare.

Si scioglie nel cloruro di sodio al 10 %, nel nitrato di potassio al 10 %, negli alcali e negli acidi diluitissimi.

Colla soluzione di sodio in ioduro di potassio si colora in bruno intenso, mentre nello stesso tempo si vacuolizza e dopo l'apparizione di numerose vacuole scompare.

Coll'uso del reattivo di Millon, a caldo assume un colore roseo.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico della R. Università di Pavia.

Facendo agire contemporaneamente sulle sezioni delle soluzioni concentrate di zucchero ed acido solforico (reattivo Raspail), esso si scioglie subito; per conseguenza non si riesce ad ottenere una netta reazione.

Immergendo le sezioni in una goccia di acido nitrico si ottiene una colorazione giallastra.

Col Sudan III, scarlatto R e tintura di alkanna, non si colora.

Col cloruro e con acetato di ferro in soluzione acquosa si ottiene una colorazione bleu-nerastra dopo breve immersione.

Col bicromato di potassa in soluzione concentrata si ha una netta colorazione rosso-bruna.

Coll'acido osmico, in breve tempo si annerisce.

Col carbonato d'ammonio, di potassio, di sodio, si colora in giallo, e col progredire dell'azione del reattivo, si osservano spesso nel suo interno dei granuli o delle sferette numerose dovute a precipitazione. Questi granuli si sciolgono in acqua ed assorbono molti colori di anilina.

Cogli alcaloidi (caffèina, chinina, nicotina, morfina, cocaina, atropina, stricnina e codeina) in soluzione al 2 % si ottengono talvolta scarsi precipitati simili a quelli ottenuti con i carbonati.

Il verde di metile, in soluzione acquosa, viene assorbito con avidità e gli comunica in pochissimo tempo una bella colorazione.

Esaminando le reazioni suaccennate, giungiamo al seguente risultato:

Il Sudan III, lo scarlatto R e la tintura di alkanna non danno le colorazioni caratteristiche per le sostanze oleose.

Le reazioni ottenute con la soluzione di iodio in ioduro di potassio, col reattivo di Millon e di Trommer, sono quelle stesse, che nella microchimica servono per il riconoscimento delle sostanze proteiche.

L'acido osmico, i sali ferriici, il bicromato di potassio, i carbonati alcalini, gli alcaloidi, ed il bleu di metilene, si comportano precisamente come in presenza di tannino.

Da questo complesso di reazioni si può concludere che nel corpo in esame esistono sostanze proteiche e tanniche, mentre mancano le sostanze oleose.

COLORAZIONI. — In alcuni lavori del Pfeffer⁽¹⁾ si trova dettagliatamente ciò che riguarda l'assorbimento dei colori di anilina da parte della cellula vivente. Ivi, inoltre, si nota che una sostanza colorante incapace di osmosi, può essere immagazzinata nel succo cellulare a causa della presenza di diverse sostanze. Tra queste sono finora note la fluoroglucina ed il tannino. Quest'ul-

(¹) W. Pfeffer, *Ueber Aufnahme von Anilinfarben in lebenden Zellen* (Untersuchungen aus dem botan. Institut, zu Tübingen. Bd. II, pa. 179).

W. Pfeffer *Pflanzenphysiologie*, Bd. 1, 1897.

timo, secondo Pfeffer, determina un accumulo di tutti i colori di anilina assorbibili (eccetto l'acido rosolico).

Avendo io accertato con i molteplici reattivi la presenza di tannino nel corpo in esame, ho creduto utile di riprendere le osservazioni del Pfeffer, adoperando oltre i colori da lui usati, anche altri.

I colori dei quali mi sono servito, sono i seguenti: rosanilina, violetto di genziana, violetto di metile, dahlia, bleu di anilina, verde malachite, verde metile, verde di iodio, tionina, bleu di metilene, safranina, rosso neutro, nigrosina, crisoidina, vesuvina, bruno Bismark, fuxina acida, rosso di rutenio, rosso Congo, verde luce.

Tra queste sostanze coloranti, la rosanilina, il violetto di genziana, il violetto di metile, il violetto dahlia, il verde malachite, il verde metile, il verde di iodio, la tionina, il bleu di metilene, la safranina, il rosso neutro, la crisoidina, la vesuvina, il bruno Bismark, il rosso di rutenio ed il verde luce, possono essere immagazzinati in pochissimo tempo a spese di soluzioni diluissime nel corpo in questione, senza nessun fissaggio preventivo a causa della presenza in esso di tannino. La nigrosina invece, il rosso Congo ed il bleu di anilina, non possono essere assorbiti neanche in soluzioni concentrate.

SVILUPPO. — Il corpo in questione non partecipa ai fenomeni di cariocinesi nelle cellule in divisione dell'asse florale in via di sviluppo.

Esso appare per la prima volta in alcune e poi in tutte le cellule come una sferetta piccolissima, estremamente rifrangente la luce, immersa entro il citoplasma ed avvolta spesso da una sostanza finamente granulosa, di natura tannica. Tale sferetta ingrandisce coll'ingrandirsi della cellula ove si trova, ed arrivando al completo sviluppo raggiunge dimensioni poco inferiori a quelle del nucleo.

Più tardi, quando cioè il fiore comincia ad appassire, si osservano sovente in questo corpo dei fenomeni notevoli di degenerazione. Infatti, esso perde la sua forma rotonda, l'aspetto omogeneo, ed assume forme irregolari varie, mentre appaiono in esso delle vacuole numerose che gli danno un aspetto spugnoso.

Fra queste vacuole, quelle situate alla periferia si presentano spesso sotto forma di bolle che si dilatano come sotto una pressione interna e si rompono. Non è raro vedere due vacuole vicine toccarsi, e dopo la rottura del diaframma di separazione, fondersi in una sola. Finalmente, in seguito alla fusione di molte di queste vacuole, se ne forma una sola grande, limitata da una spessa parete.

Sovente, oltre la formazione della vacuola, si vede che esce fuori da uno, o da più punti della superficie del corpo, una sostanza rifrangente la luce, d'aspetto omogeneo.

Se si fa allora agire una soluzione di iodio in ioduro di potassio, si possono distinguere due sostanze che si comportano diversamente; una interna,

che si colora in bruno intenso, ed un'altra periferica, che assume una colorazione gialla. Nella parte centrale si riscontrano talvolta dei granelli di dimensioni variabili.

Riassumendo, osserviamo: che il corpo in questione presenta una forma rotonda, una struttura omogenea e si colora in bruno colla soluzione di iodio in ioduro di potassio. Degenerando, esso si vacuolizza, la sua forma diventa irregolare ed in esso, col reattivo accennato, si possono osservare due distinte sostanze.

Eria stellata, Lindl.

Nelle foglie di questa specie, in ogni cellula dell'epidermide e del sottostante parenchima, si nota, entro il citoplasma, oltre al nucleo e ai leucoplasti che si trovano situati, preferibilmente, attorno ad esso, un corpo sferico, incolore, fortemente rifrangente la luce e che presenta le seguenti reazioni:

Trattato con una soluzione di iodio in ioduro di potassio esso si colora in giallo, od in giallo bruno, a seconda del grado di concentrazione della soluzione.

Cogli alcali concentrati o diluiti si dissolve e scompare rapidamente.

Coll'acido solforico e con gli altri acidi minerali concentrati diventa invisibile dopo breve immersione.

Nell'acqua, a temperatura ordinaria, si vacuolizza molto lentamente, ma non scompare.

Nelle soluzioni saline di cloruro di sodio, solfato di potassio e cloruro d'ammonio, dopo 24 ore esso appare come un vacuolo limitato da una spessa parete. Questa non si scioglie nè in alcool, nè negli acidi acetico, solforico e cloridrico diluiti.

Coll'uso del reattivo di Millon si ottiene, tanto a freddo quanto riscaldando leggermente, una reazione molto netta.

Infatti, immergendo delle sezioni tangenziali alla superficie superiore od inferiore, in una goccia del reattivo, il corpo, conservando la forma primitiva, assume una colorazione rossastra, che dopo leggero riscaldamento del preparato, diventa di un rosso mattone intenso.

Colle sostanze coloranti specifiche dei grassi (bleu di chinoleina, Sudan III, Scharlach R, e Nilblau-sulphat) non si ottiene nessuna colorazione; si ha, invece, un'importante reazione adoperando l'acido osmico all'1 %. Trattando delle sezioni simili alle precedenti con questo reattivo, gran parte dei corpi in questione si annerisce totalmente, mentre taluni presentano una parte interna nera dovuta ad una sostanza tannica ed una esterna periferica incolore e rifrangente. Questa, colla soluzione di iodio in ioduro di potassio, si tinge in giallo-bruno, presenta tutte le altre reazioni speciali delle sostanze proteiche, ed è perciò da considerarsi come formante un involucro plasmatico in cui la sostanza tannica è inclusa.

Tale involucro, nei preparati fissati in alcool e poi trattati con un miscuglio di fuxina e verde di metile, appare granuloso, distintamente tinto in rosso.

Il corpo in esame, inoltre, a causa del tannino che contiene, si colora in bruno-rossiccio col bicromato di potassio in soluzione concentrata, in azzurro nerastro coll'acetato o col cloruro ferrico, in bruno con acido cromico all'1 %; in giallo cogli alcali e coi carbonati alcalini. Esso infine assorbe molti colori di anilina senza nessun fissaggio preventivo. Dall'insieme di queste osservazioni è evidente che questo corpo consta di due sostanze, e cioè di una sostanza proteica e di una tannica.

Oltre il corpo accennato è notevole, che vicino ad esso, le cellule epidermiche e quelle del sottostante parenchima, possono contenere nei loro protoplasti dei numerosi corpuscoli sferici isolati od in gruppi dotati anche di movimento browniano. Essi sono quasi invisibili nelle soluzioni indifferenti, e si possono osservare solo in sezioni trattate con adatti reattivi.

Coll'acido osmico infatti essi si anneriscono; col bicromato di potassio e coll'acido cromico diventano di un bruno intenso; coll'acetato e col cloruro di ferro si tingono in azzurro oscuro; mostrano dunque tutte le reazioni del tannino ed è quindi probabile che si trovino in rapporto col corpo in esame e che rappresentino prodotti della sua attività.

ORIGINE E SIGNIFICATO MORFOLOGICO E BIOLOGICO. — Il protoplasto nel corso della sua attività funzionale, come è noto, produce spesso per neoformazione dei corpi molto importanti; al qual gruppo appartiene, come risulta dalla storia dello sviluppo sopra descritta, anche questo in questione.

Per quanto riguarda il significato morfologico, il modo di moltiplicarsi, la composizione chimica, ed i caratteri morfologici che tale corpo presenta, escludono che esso abbia qualche attinenza coi cromatofori; però credo che specialmente per la presenza del tannino sia da considerarsi affine ai cianoplasti ⁽¹⁾ e alle vescicole di tannino dai quali si distingue per le reazioni delle sostanze proteiche che esso mostra molto evidenti e per l'ufficio biologico speciale che gli sarebbe affidato.

Per quanto concerne quest'ultimo, ho cercato di studiare se questo corpo, avendo per sede le cellule epidermiche e contenendo tannino, non abbia lo scopo di proteggere gli organi in cui si trova dal morso delle lumache, ma i risultati che ottenni furono completamente negativi, poichè le lumache mangiarono le foglie di *Eria stellata* e gli assi fiorali di *Coelogyne Cristata* che vennero loro somministrati.

⁽¹⁾ I. Politis, *Sopra speciali corpi cellulari che formano antocianine* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, serie 5^a, 1911, pag. 828).

CONCLUSIONI. — In due Orchidee: la *Eria stellata* e la *Coelogyne Cristata*, riscontrai la presenza di uno speciale corpo cellulare, che fin'ora non era stato descritto da nessun Autore. Esso si forma per neoformazione dal protoplasto; presenta le reazioni delle sostanze proteiche e quelle del tannino; non scompare durante la vita delle cellule in cui si trova; non serve come organo di difesa contro il morso delle lumache.

Quale azione biologica esso eserciti, mi è per ora ignoto.

E. M.